АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

53585—56728

*

№ 16 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б

ХИМ

P

535
з
с
л
н
з
535
в
Б
Н
535
С
С
1
535
в
р
Н
Н
ния
в д
535
д
Н
У
раб
в 1
и н
535
h
1
Н
ще

535
х
le
Н
Н
535
н
Н
535
р
г
В
Ле

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 53585—56728 **№ 16** **25 августа 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

53585. **Периодический закон Д. И. Менделеева как закон эволюции вещества во Вселенной. Петрусенко А.** (Періодичний закон Д. І. Менделєєва як закон розвитку речовини у Всесвіті. Петрусенко А. М.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 4, 57—64 (укр.)

53586. **Стеклоделие на Руси и в Польше в XI—XIII вв. Безбородов М. А.** (Szklarstwo na Rusi i w Polsce w XI—XIII wieku. Biezborodow M. A.), Szkło i ceram., 1957, 8, № 5, 118—122 (польск.)

53587. **Из истории стеклоделия в польских землях. Ольчак** (Z dziejów szklarstwa na ziemiach polskich. Olczak Jerzy), Szkło i ceram., 1957, **8**, № 5, 122—127 (польск.)

53588. **Из истории техники производства бумаги в Познани. Журовский** (Z historii techniki wyrobu papieru w Poznaniu. Żurowski Stanisław), Przegl. papiern., 1956, **12**, № 1, 12, 21—23 (польск.)

На основе архивных материалов приводятся сведения о бумажной фабрике, построенной в 1593 г. в дер. Глувна близ г. Познани. Д. Т.

53589. **Первый нефтеочистительный завод в Канаде.**— (Canada's first oil refinery.—), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 13, 42—43 (англ.)

Указывается, что первый в Америке завод для переработки нефти был сооружен не в США, а в Канаде в 1857 г. Кратко описана применявшаяся технология и вырабатывавшаяся продукция. И. Богданов

53590. **Герман Бургаве. Клостер** (Herman Boerhaave. Klooster H. S. van), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 11, 546—547 (англ.)

Краткий очерк о Г. Бургаве (1668—1738) — выдающемся голландском ученом (химик, ботаник и врач). Ю. Вендельштейн

53591. **Герман Бургаве и развитие пневматической химии. Керкер** (Herman Boerhaave and the development of pneumatic chemistry. Kerker Milton), Isis, 1955, **46**, № 1, 36—49 (англ.)

Библ. 42 назв.

53592. **Дмитрий Иванович Менделеев.**— Измерит. техника, 1957, № 1, 8—10

К 50-летию со дня смерти. Д. Т.

53593. **Памяти Виктора Ивановича Михеева. Шафрановский И. И., Стулов Н. Н.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 2, 203—206

В. И. Михеев (1912—1956) — проф. кристаллографии Ленинградского горного ин-та. Д. Т.

53594. **П. И. Вальден. Хюккель** (Paul Walden. Hückel Walter), Phys. Bl., 1957, **13**, № 5, 223—224

Некролог. См. также РЖХим, 1957, 40175.

53595. **Член-корреспондент Академии наук СССР К. В. Чибисов.** — Техника кино и телевидения, 1957, № 3, 92—94

К 60-летию со дня рождения. См. также РЖХим, 1957, 40186.

53596. **Университетские химические кафедры [Новая Зеландия]. Партон** (The University chemistry departments. 1930—1955. Parton H. N.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 41—45 (англ.)

Обзор развития за 1930—1935 гг. Д. Т.

53597. **Из истории химии в Новой Зеландии. Уорли** (Memories of earlier days of chemistry in New Zealand. Worley F. P.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 45—52 (англ.)

Воспоминания, относящиеся к периоду 1890—1925 гг. Д. Т.

53598. **Химия в Новой Зеландии. Современное положение. Мак-Гилливрей** (Chemistry today. McGillivray W. A.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 53—58 (англ.)

Рассматривается ряд актуальных вопросов (оплата труда химиков, подготовка химиков, лаборантов и технологов, связи с заграницей). Д. Т.

53599. **Будущее химии в Новой Зеландии. Батлер, Казинс, Мелвилл** (The future of chemistry in New Zealand. Butler G. W., Cousins F. B., Melville J.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 59—65 (англ.)

Рассматриваются, в общих чертах, перспективы на ближайшие 25 лет (в отношении роста числа химиков, их профиля и специализации, задач хим. образования, организации научных исследований) в связи с тенденциями развития сельского хозяйства и пром-сти. Д. Т.

53600. **О методике преподавания периодического закона и периодической системы элементов Менделеева. Киквидзе Б.** (როგორ ვასწავლი მენდელეევის ერიოდულ კანონს და ელემენტთა პერიოდულ სისტემას. კიკვიძე ბ.), კომუნისტური აღზრდისათვის, Комунистури агзрдисатвис, 1957, № 2, 41—49 (груз.)

53601. **Геология как часть курса общей химии в колледже. Стренг** (Geology as a part of the college general chemistry course. Streng Evalyn

Fiedler), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 12, 611—613 (англ.)
Методическая статья. Д. Т.

53602. **Введение химических формул и уравнений в преподавание химии в VII классе. Богуцкий** (Wprowadzenie wzorów i równań chemicznych w klasie. VII. Bogucki Anatoliusz), Chem. szkole, 1955, 1, № 1, 26—38 (польск.)
Подробная методич. статья. Д. Т.

53603. **Документация. О новом в методах снабжения информацией. Фэрбэрн** (Documentation. New thinking needed about methods of providing information. Fairbairn R. E.), Chemistry and Industry, 1957, № 21, 645—648 (англ.)
Указывая на сильный рост числа журналов и кол-ва публикаций, а также на большое запаздывание реферирования (Р) в Chem. Abstrs и Chem. Zbl., автор предлагает ряд изменений в существующей практике Р (отборочное Р вместо сплошного, референты-профессионалы вместо совместителей, офсетная печать вместо набора, ускоренный выпуск журналов с сокращенным Р наряду с фундаментальными реф. журналами). Д. Т.

53604. **Различия в содержании рефератов, обусловливаемые различиями в категориях читателей и в их запросах. Флейшер, Хукер** (Variation in content of abstracts according to use. Fleischer Michael, Hooker Marjorie), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 1, 27—32 (англ.)

53605. **Что делают колледжи для обучения химиков и инженеров-химиков составлению технических отчетов. Коб** (What colleges are doing to train chemists and chemical engineers in technical writing. Kobe Kenneth A.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 2, 55—57 (англ.)
Отмечается важность такого обучения и приводятся данные, характеризующие положение в уч. заведениях США. Так, в 1954—55 уч. г. из 86 уч. заведений, готовящих инженеров-химиков, 41 имеет обязательный курс письменной отчетности, а 39 — обязательный курс устных сообщений (докладов). Приведены сведения о постановке обучения этому предмету на инж.-хим. фак-те Техасского ун-та, где оно начинается со второго курса. Д. Т.

53606. **Педагогическая роль редактора технической литературы. Дейвис** (The educational role of the technical editor. Davis D. S.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 2, 57—59 (англ.)
Рассматриваются методы и формы систематич. инструктажа авторов и составителей технич. материалов в хим. пром-сти. Д. Т.

53607. **Обучение (на работе) химиков и инженеров-химиков составлению научно-технических отчетов. Уолдо** (Teaching report writing to professional chemists and chemical engineers. Waldo W. H.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 2, 59—61 (англ.)
В США во многих промышленных и гос. лабораториях проводится обучение персонала составлению отчетов. На основе анкетного опроса автор суммирует практику 23 курсов, на которых обучено более 2000 чел. Приводятся данные по планированию, организации и программам курсов. Д. Т.

53608. **Обучение химиков и инженеров-химиков технической журналистике. Кортлью** (The training of chemists and chemical engineers for technical journalism. Cortelyou Ethaline), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 2, 64—67 (англ.)
Технической журналистикой автор называет новую современную специальность — профессию редактора и писателя в области научно-техн. литературы журнального типа. В статье обсуждаются вопросы профилирования (химик со знанием журналистики или журналист со знанием химии), а также рационального построения уч. планов и программ в уч. заведениях, готовящих специалистов по этой профессии. Д. Т.

53609 К. **Химия для средней школы. Изд. 5-ое. Кобберё** (Kemi for mellemskolen. 5. opl. Kobberø K. Hirschsprung, 1956, 56 s., ill., 4,75 kr.) (датск.)

53610 К. **Органическая химия. Для II класса сельскохозяйственных школ (4-летних). Изд. 2-е, исправл. Швер** (Organická chémia pre 2. roč. hosp. škôl (štvorroč.). 2. oprav. vyd. Schwaer L'udovít. Bratislava, SPN, 1956, 172 s., il., 5.50 Kčs.) (словац.)

53611 К. **Лабораторный практикум по химической технологии. Вып. I. Измерение температуры. Федорович Р. М.** М., МГУ, 1957, 46 стр., илл., 90 к.

53612 К. **Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии. [Для хим.-технол. специальностей вузов и фак.]. Изд. 2-е, испр. Копылев Б. А., Трабер Д. Г., Сычев М. М., Григор В. А.**, Л., Госхимиздат. 1957, 315 стр., илл, 7 р. 60 к.

См. также: Периодич. система 53633. Номенклатура и терминология: спектр. анализ 54675; пластмассы 59826; аминоксидазы 17475Бх. История: произ-во казеина в Индии 56547. Организация н.-и. работ 55087. Конференции: катализ 54005; высокомолек. в-ва 54559; консервная пром-сть 56335; добавки к пищ. продуктам 56491; коррозия 56569; липиды 17279Бх

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

53613. **Здравоохранение Туркменистана.** М-во здравоохран. ТуркмССР. Ашхабад.
Журнал выходит с 1957 г., 6 номеров в год. Подписная плата 18 р. в год. Помещает материалы, представляющие интерес для биохимиков. Д. Т.

53614. **Медицинский журнал Узбекистана.** М-во здравоохран. УзССР, Ташкент.
Ежемесячный журнал, выходит с 1957 г. Подписная плата 24 р. в год. Помещает материалы, представляющие интерес для биохимиков. Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

53615. **Атомные веса кремния и натрия, определенные пикнометрически-рентгенографическим методом. Батуэкас, Каррейра** (Las masas atomicas del silicio y sodio, exaluadas por el metodo picno-rontgenometrico. Batuecas T., Carreira M.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, B52, № 7-8, 519—521 (исп.; рез. франц.)
С использованием новых значений параметров решетки SiO_2 (кварца) и NaCl уточнены сообщенные ранее (РЖХим, 1956, 18409) ат. веса Si ($28{,}079_1 \pm 0{,}005_5$) и Na ($22{,}992_3 \pm 0{,}005_6$). А. Н.

53616. **Приближение Томаса — Ферми в квантовой механике. Марч** (The Thomas — Fermi approximation in quantum mechanics. March N. H.), Advances Phys., 1957, 6, № 21, 1—101 (англ.)

53617 К. **Математическая трактовка диффузионных процессов. Кранк** (Mathematics of diffusion.

Crank John. Oxford, 1956, 347 pp., 8 doll.) (англ.)

53618 К. Основные вопросы физической химии. **Бахл, Тули** (Essentials of physical chemistry. 7ht ed. Bahl Bhim Sen., Tuli G. P., Chand. 1955, 7.12 Rs) (англ.)

53619 К. Руководство к лабораторным работам по физической химии. Крокфорд, Ноуэлл (Laboratory manual of physical chemistry. Crockford Horace Downs, Nowell John William. New York, Willey; London, Chapman and Hall, 1956, xi, 184 pp., ill., 30 sh) (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

53620. Сверхтонкая структура парамагнитного резонанса. Ядерный спин и магнитный момент 5,3-годичного радиоактивного изотопа Eu^{152}. Маненков А. А., Прохоров А. М., Трухляев П. С., Яковлев Г. Н., Докл. АН СССР, 1957 **112,** № 4, 623—625

С помощью изучения сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса определен ядерный спин и магнитный момент Eu^{152} с $T_{1/2}$ 5,3 года, найденные равными 3 и 2,03 $\mu_{яд}$ соответственно. Eu^{152} получен по (n,γ)-р-ции облучением естественной смеси Eu^{151} (47,77%) и Eu^{153} (52,23%) нейтронами. Г. Соколик

53621. Отношение магнитных и квадрупольных моментов ядер U^{233} и U^{235}. Калитеевский Н. И., Чайка М. П., Оптика и спектроскопия, 1956, **1,** № 6, 809—811

Согласно результатам Мак-Нелли (РЖФиз, 1956, 6390), наиболее вероятным значением спина изотопа U^{235} является $7/2$, а не $5/2$. Для проверки этого было повторено исследование сверхтонкой структуры линий U^{235}. На линиях λ 6449 А и λ 6465 А число компонент больше шести. На микрофотограмме линия λ 6465 А имеет восемь компонент, что соответствует спину J $(U^{235}) = 7/2$. Среднее значение отношения магнитных моментов U^{233} и U^{235} по трем термам 227_8, 205_8 и 161_4 из линий λ 6464,97 А, 5976,32 А и 6449,16 А соответственно оказалось равным $-1,6 \pm 0,8$. Отношение квадрупольных моментов этих изотопов из структуры терма 227_8 равно $+0,8 \pm 0,3$. А. Ахматов

53622. Маловероятные β-переходы при распадах P^{34}, Cl^{34} и P^{30}. Маринага, Блейлер (Weak branchings in the decay of P^{34}, Cl^{34}, and P^{30}. Morinaga H., Bleuler E.), Phys. Rev., 1956, **103,** № 5, 1423—1427 (англ.)

С помощью люминесцентного γ-спектрометра с кристаллом NaJ и 20-канального анализатора изучались γ-лучи, сопровождающие β-распад P^{34}, P^{30} и Cl^{34}. γ-Излучение из P^{34} с E 3,22 *Мэв*, наличие которого свидетельствовало бы о β-переходах P^{34} на второй возбужденный уровень ядра S^{34}, найдено не было. $T_{1/2}$ γ-спектра P^{34} для $E > 2,5$ *Мэв* найден равным 12 сек. Показано, что с третьего возбужденного уровня S^{34} возможен γ-переход только в основное состояние. Часть спектра P^{34} выше максимума с 3,22 *Мэв* имеет $T_{1/2}$ 30 мин. и может быть приписана Cl^{34}. Обсуждая полученные результаты, авторы приходят к выводу, что основное состояние ядра Si^{30}, как и S^{34}, представляет собой смесь двух конфигураций внешних нуклонов. Ф. Чукреев

53623. Изучение жестких γ-лучей малой интенсивности при помощи фотонейтронного эффекта. Джелепов Б. С., Ярицына И. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20,** № 3, 343—346

Изучались жесткие γ-лучи в спектрах Co^{60}, Sb^{124}, Ag^{110} и In^{114}. Изучение велось при помощи фотонейтронного эффекта. В спектре Co^{60} жестких γ-лучей не обнаружено. Исследована возможность прямого перехода с E 2,5 *Мэв* при распаде Co^{60}. Обнаружено, что при распаде $Cu^{60} \to Ni^{60}$ возникает возбужденный уровень с E 2,2 *Мэв*. Установлена схема распада Sb^{124} с $T_{1/2}$ 60 дней и In^{114}. Е. Романовский

53624. Внутренняя конверсия в Hg^{198}. Волп, Хинман (Internal conversion in Hg^{198}. Volpe John, Hinman George), Phys. Rev., 1956, **104,** № 3, 753—756 (англ.)

Измерены конверсионные коэф. для переходов в Hg^{198} с E 676 и 1088 *кэв*. Измерения производились на магнитном β-спектрометре. Переход 676 *кэв* представляет собой смесь E 2 и M 1. В заключение в приложении подробно описана операция приготовления источника. Б. Лёвин

53625. Роль промежуточного ядра в ядерных реакциях $B^{10}(d,p)B^{11}$ и $B^{10}(d,\alpha)Be^{8}$. Марион, Вебер (Compound nucleus effects in deuteron reactions: $B^{10}(d,p)B^{11}$ and $B^{10}(d,\alpha)Be^{8}$. Marion Jerry B., Weber Gustav), Phys. Rev., 1956, 103, № 5, 1408—1413 (англ.)

С помощью люминесцентных детекторов изучались р-ции: $B^{10}(d,p)B^{11}$, $B^{10}(d,p_1)B^{11}$, $B^{10}(d,p_2)B^{11}$, $B^{10}(d,p_3)B^{11}$ и $B^{10}(d,\alpha_0)Be^{8}$. Энергия бомбардирующих дейтронов E_d 0,9—3 *Мэв*. Полученные кривые угловых распределений показывают, что р-ции (d,p) протекают главным образом путем образования промежуточного ядра. Р-ция срыва не играет роли до $E > 2$ *Мэв*. Угловое распределение α-частиц имеет несимметричный характер, что указывает на интерференцию уровней с противоположной четностью. Ю. Воробьев

53626. О распределении заряда в ядрах. Розенфельд (Remarks on the charge dictribution in nuclei. Rosenfeld L.), Nuclear Phys., 1956, **2,** № 4, 450—453 (англ.)

Данные о распределении ядерного заряда, полученные из зеркальных ядер, дают значения параметра r_0, значительно бо́льшие, чем значения r_0, полученные из экспериментов по рассеянию быстрых электронов тяжелыми ядрами. Это различие в r_0 сохраняется независимо от ядерной модели. r_0 Уменьшается с ростом A. Показано, что с ростом A ядерная плотность увеличивается и, начиная от $A = 70$—80, становится постоянной. Этот факт объясняется учетом объемных взаимодействий. Одни поверхностные взаимодействия не могут объяснить этого факта. Б. Лёвин

53627. Вычисление фактора торможения α-распада. Галлагер, Расмуссен (Alpho-decay hindrance-factor calculations. Gallagher Charles J., Rasmussen John O.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3,** № 6, 333—344 (англ.)

Факторы торможения $F\alpha$-распада изучались для четно-четных, четно-нечетных, нечетно-четных, нечетно-нечетных ядер. Для каждого из изотопов приведена зависимость F от $T_{1/2}$: $\lg F = \lg T_{1/2\,\alpha} - A_z Q_{эфф}^{-1/2} - B_z$, где $Q_{эфф} = E^{\alpha} + E_{от} + \Delta E_{эк}$ ($\Delta E_{эк}$—энергия экранирования, зависящая от Z; $E_{от}$— энергия отдачи). Приведены константы A и B для каждого изотопа. Г. Соколик

53628. Угловое распределение неупруго-рассеянных дейтронов. Хафнер (Angular distribution of inelastically scattered deuterons. Haffner James W.), Phys. Rev., 1956, 103, № 5, 1398—1407 (англ.)

При помощи камеры рассеяния с люминесцентным детектором изучалось неупругое рассеяние дейтронов с E 15 *Мэв* на Li^{6}, Li^{7}, Be^{9}, C^{12}, Mg^{24} и Al^{27}. Показано, что при малых углах основную роль играет кулоновское взаимодействие дейтрона с ядром, при больших углах — ядерное взаимодействие одного из нуклонов

дейтрона с ядром, в то время как образование промежуточного ядра не играет существенной роли, что связано с малой энергией связи дейтрона.

Ю. Воробьев

53629. **Антинейтрон. Лаутерюнг** (Das Antineutron. Lauterjung K. H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 5, 171—172 (нем.)

Описано открытие новой частицы — антинейтрона, открытого в сентябре 1956 г. в Беркли группой Корк, Ламбертсон и др. Приведена схема, с помощью которой была зарегистрирована новая частица. Г. С.

53630. **Химическая дозиметрия быстрых электронов (15 *Мэв*). Брейтлинг, Глоккер, Резингер** (Chemische Dosismessung bei schnellen Elektronenstrahlen (15 Mev). Breitling G., Glocker R., Rösinger S.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 18, 507—508 (нем.)

53631. **Исследование проницаемости быстрых электронов в вещество непосредственными наблюдениями следов в эмульсии. Мак-Кейб** (Investigation of the penetration of fast electrons in matter by direct observation of tracks in emulsions. McCabe C. C.), Radiation Rea., 1954, 1, № 1—6, 551 (англ.)

53632 Д. **Угловая корреляция γ-лучей из Cs^{134}. Стюарт** (Angular correlation of the gamma-rays of cesium 134. Stewart Melbourne George. Doct. diss., Univ. Michigan, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 9, 1637—1638 (англ.)

Измерялась угловая корреляция γ-лучей, сопровождающих β-распад Cs^{134} с $T_{1/2}$ 2,3 года. Г. Соколик

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

53633. **Генетические законы химических элементов. Новая периодическая система. Бака-Мендоса** (Leyes genéticas de los elementos químicos. Nuevo sistema periódico. Baca Mendoza Oswaldo), Bol. Soc. quim. Peru, 1955, 21, № 1, 5—23 (исп.)

Кол-во протонов определяет генетич. ряд ядер и атомов. Закон образования периодов $Z = K + [1(n)]$, где K — начальное и постоянное число протонов, Z — общее число протонов, образующееся при последовательном добавлении n (числа протонов), преобразован в закон групп: $Zg = Z + 2(0 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + 4^2 + ...)$, где Z — начальное число протонов (атомный номер 1-го члена группы), Zg — общее число взаимодействующих протонов. Z может принимать положительные и отрицательные значения.

К. Петров

53634. **О закономерностях в изоэлектронных системах. Рихтер** (O zákonitostech v isoelektronových soustavách. Richter A. F.), Pražská univ. Moskevské univ. Sb. výročí 1755—1955, Praha, 1955, 388—407 (чешск.; рез. русск.)

На основании эксперим. данных об энергиях ионизации для систем с одинаковым числом электронов i пересмотрены и расширены вычисления квантовых констант. Доказано, что энергии ионизации подчиняются квадратичной зависимости от $Z + 1 - i$; приведены вычисленные значения констант. Найденные ранее (Teegan J. P., Walsh A. D., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1070) закономерности в системах, в которых электроны различаются лишь главным квантовым числом, связаны с закономерностями в изоэлектронных системах.

В. Антоненко

53635. **Соотношение интенсивностей линий в мультиплетах атомных спектров. Куниш, Неводничанский** (Stosunki natężeń linii w multipletach widm atomowych. Kunisz Danuta, Niewodniczański Henryk), Postępy fiz., 1956, 7, № 4, 289—300 (польск.)

Рассмотрены и сведены в таблицу все доступные эксперим. данные о соотношениях интенсивностей линий в мультиплетах атомных спектров и проведено сравнение со значениями, полученными по правилам сумм. Принимались во внимание результаты измерений, проведенных с учетом вторичных явлений в источнике света. Установлено, что правилу сумм подчиняются только низшие члены серий легких элементов первых рядов периодической системы и что отступления от правила сумм внутри каждой группы возрастают по мере перехода к более тяжелым элементам, а в спектре отдельного элемента — по мере перехода к высшим членам спектральной серии. Причина этой закономерности, вероятно, связана с ослаблением связи валентного электрона по мере возбуждения атома.

В. Антоненко

53636. **Метастабильные ионы благородных газов. Хагструм** (Metastable ions of the noble gases. Hagstrum Homer D.), Phys. Rev., 1956, 104, № 2, 309—316 (англ.)

Изучалась электронная эмиссия из атомарно чистых металлич. поверхностей (Mo и W) под действием ионного пучка He^+, Ar^+, Kr^+, Xe^+. Л. Вайнштейн

53637. **Перенос заряда и подвижность иона H^- в атомном водороде. Далгарно, Мак-Дауэлл** (Charge transfer and the mobility of H^- ions in atomic hydrogen. Dalgarno A., McDowell M. R. C.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 8, 615—623 (англ.)

Энергия взаимодействия H^- и H вычислена вариационным методом в широком интервале расстояний ядер с использованием мол. варьируемых волновых функций трех типов. Сечение переноса заряда Q_t уменьшается от $2 \cdot 10^{-14}$ *см²* при энергии столкновения 1 *эв* до $0,3 \cdot 10^{-14}$ *см²* при 1000 *эв*; ошибка $\sim 10\%$. $Q_d \approx 2Q_t$, где Q_d — сечение диффузии. Вычислена подвижность иона H^- в H; она выражается через Q_d и изменяется от 3,5 *см²/в сек* при 100° K до 1,8 *см²/в сек* при 600° K. В. Батыгин

53638. **Энергия торможения и валентные состояния. Брандт** (Stopping power and valence states. Brandt Werner), Phys. Rev., 1956, 104, № 3, 691—693 (англ.)

Показано, что флуктуации (Bakker C. J., Segrè E., Phys. Rev., 1951, 81, 489) в зависимости постоянной Блоха (K) теории среднего потенциала возбуждения от атомного номера для легких элементов ($Z < 30$) могут быть объяснены учетом валентных состояний тормозящих атомов и поляризационных эффектов. М. Бутров

53639. **Избирательное отражение для паров кадмия. Шпитцер** (Réflexion sélective sur la vapeur de cadmium. Spitzer Marthe), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 8, 631—633 (франц.)

Изучено ранее известное для Hg явление избирательного отражения на границе стекло — насыщ. пары Cd для линий Cd λ 3261 и λ 2288 A, аналогичных соответственно линиям Hg λ 2537 и λ 1849 A. Эффект для 2-й линии Cd наблюдается при 765°C. ($p = 700$ *мм* рт. ст.) и с ростом т-ры возрастает. Для 1-й линии избирательное отражение наблюдается при более высоких т-рах, чем для 2-й.

В. Антоненко

53640. **Интерференционное исследование излучения атомарного кислорода в верхних слоях атмосферы. Кабанн, Дюфе** (Etude interférentielle du rayonnement de l'oxygène atomique dans la haute atmosphère. Cabannes Jean, Dufay Jean), Rev. optique, 1956, 35, № 2, 103—109 (франц.)

Описана конструкция эталона Фабри-Педро, предназначенного для исследования контура линий 6300 и 6364 A ($^1D_2 \rightarrow {}^3P_{2,1}$) атома O. Считая, что контур линии в верхних слоях атмосферы обусловлен только явлением Доплера, авторы получают соотношения, позволяющие найти среднюю скорость движения молекул v и т-ру T излучающего слоя. Точность измерений такова, что можно указать только верхний предел v ($v \leqslant 950$ *м/сек*). Если положить $v = 500$ *м/сек*, то это дает $T = 700$°K. Н. Прилежаева

53641. Поляризация в оптическом резонансе изотопа Hg^{198}. Ролле, Броссель, Кастлер (Polarisation de la résonance optique de l'isotope 198 du mercure. Rollet Nelly, Brossel Jean, Kastler Alfred), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 2, 240—242 (франц.)

Свет, излучаемый при оптич. резонансе, обладает заметной поляризацией, которая объясняется селективным возбуждением отдельных зеемановских подуровней. Для различных изотопов получаются различные степени поляризации. Получены кривые зависимости степени поляризации от давления паров для образца Hg^{198} и естественной Hg. Отличие в спаде кривых трудно объяснить эффектом мол. столкновений. Это отличие и общий ход каждой кривой легко объясняются влиянием поглощения и рассеяния резонансного излучения в образце. В. Антоненко

53642. Переориентация парамагнитным резонансом атомов и ионов, выстроенных электронным ударом. Демельт (Paramagnetic resonance reorientation of atoms and ions aligned by electron impact. Dehmelt H. G.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 1125—1126 (англ.)

Проведен эксперимент по возбуждению электронным ударом метастабильного $^3P_2$ состояния Hg, которое может расщепляться на 5 подуровней магнитным полем H_0 с преобладанием состояний с $M = 0, \pm 1$. При поглощении линии λ 5461 A ($6^3P_2 \rightarrow 7^3S_1$), излучаемой внешним источником, обнаруживается выстраивание. Если это излучение поляризовано параллельно H_0, то поглощает его главным образом уровень $M = 0$, уровни $M = \pm 1$ остаются в избытке. Приложение радиочастоты вызывает выравнивание заселенностей подуровней с различными M, что приводит к избытку состояний $M = \pm 2$, поскольку они не поглощают λ 5461 A. Изменение поглощения регистрируется обычной модуляционной техникой. Значение g-фактора парамагнитного резонанса находится в согласии с оптич. данными. В. Антоненко

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *М. Е. Дяткина, А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

53643. Модель дельта-функций. I. Электронные энергии водородоподобных атомов и двухатомных молекул. Фрост (Delta-function model. I. Electronic energies of hydrogen-like atoms and diatomic molecules. Frost Arthur A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1150—1154 (англ.)

Движение электрона в поле одного ядра (I; $n = 1$, водородоподобные атомы) или двух ядер (II, $n = 2$, молекулы типа H_2^+) моделируется одномерным движением электрона при $v(x) = -\Sigma_{i=1}^{h} g_i \delta(x - x_i)$, где x_i — коорд. i-го ядра. Решения ур-ния Шредингера имеют вид: $\psi(x) = \Sigma_{i=1}^{h} A_i \exp\text{-}[-c|x - x_i|]$, где $c = \sqrt{-2E}$. В случае 1 модель приводит к одному состоянию с $E = -g^2/2$. При $g = Z$ E совпадает с энергией $1s$-состояния. В случае II ($g_1 = g_2 = g$) при $R > 1/g$ существует два связанных состояния, а при $R < 1/g$ — одно. При $g = Z$ получается правильная энергия электрона. Вычислены графики $E(R)$. Полная энергия H_2^+ по ф-ле $W = E(R) + Z^2/R$ не имеет минимума (хим. связь отсутствует). Для получения минимума автор подбирает энергию отталкивания ядер в виде: $Z^2/R \exp(-kR)$, но передать правильно значения E и R_e не удается. Для одноэлектронных ионов гетеронуклеарных двухатомных молекул с различными ядрами, предлагается использовать различные мощности дельта-функций g_1 и g_2. Т. Ребане

53644. Почему не использовать слейтеровские орбиты с нецелым главным квантовым числом? Парр, Джой (Why not use slater orbitals of nonintegral principal quantum number? Parr Robert G., Joy Hubert W.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 424 (англ.)

Слейтеровские орбиты $(n, l, m) = (2\zeta)^{n+1/2}[(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \cdot \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ обобщаются на случай нецелого главного квантового числа n. Для двухэлектронных молекул и атомов волновая функция строится в виде антисимметризованного произведения ns (1) ns (2), (общий центр ns (1) и ns (2) в центре молекулы или в ядре атома). При нецелом n различные интегралы энергии сводятся к известным полным и неполным гамма- и бета-функциям. Произведен вариационный расчет энергии атома He и молекулы H_2. В наилучшей конфигурации $(ns)^2$ для He $\zeta = 1{,}61162$, $n = 0{,}955$ и $E = -2{,}85421$ ат. ед. (понижение E по сравнению $(1s)^2$ составляет 0,178 *эв*). Для H_2, при R_e в наилучшей конфигурации $(ns)^2$ $n = 1{,}25$, $\zeta = 1{,}175$, $E = -1{,}02601$ ат. ед. Более сложная волновая функция для H_2 $A(n_s s)^2 + B(n_s s n_d d_0)$ дает $E = -1{,}10226$ ат. ед. (при $\zeta_s = 1{,}225$, $n_s = 1{,}273$, $\zeta_d = 3{,}231$, $n_d = 3{,}390$). Т. Ребане

53645. Расчет основного состояния молекулы водорода на основе вариационного метода. Беренц (Die Berechnungen des Grundzustandes des Wasserstoffmoleküls auf Grund des Variationsverfahrens. Berencz F.), Acta phys. Acad. sci. hung, 1957, **6**, № 3-4, 423—441 (нем.; рез. русск.)

Произведен расчет основного состояния H_2 по вариационному методу с функциями $\psi_I = exp[-\alpha(\mu_1 + \mu_2)] \cdot \{exp[\beta(V_1 + V_2) + exp[-\beta(V_1 + V_2)] + exp\ \beta(V_1 - V_2) + exp[-\beta(V_1 - V_2)]\}$. Найдено $D_e = 3{,}60$ *эв* при $R_e = 0{,}76$ A; $R_e = 0{,}76$ A; $\alpha = 0{,}855$; $\beta = 0{,}753$ и $\Psi_{II} = \Psi_I(1 + pr_{12})$ ($D = 4{,}26$ *эв*; $\alpha = 0{,}925$; $\beta = 0{,}6840$; $p = 0{,}32$). Т. Ребане

53646. Поперечное сечение рекомбинации, сопровождающейся диссоциацией. Бауэр, У Да-ю (Cross sections of dissociative recombination. Bauer Ernest, Wu Ta-You), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 12B, 1436—1447 (англ.)

Процесс $H_2^+ + e \rightarrow H(1s) + H(2s$ или $2p)$ идет в 2 стадии: 1) захват электрона с образованием неустойчивой возбужденной молекулы H_2^* и 2) распад. Вероятность процесса 2) близка к единице. Вычисляется сечение 1). В соответствии с принципом Франка — Кондона, вся кинетич. энергия электрона идет на возбуждение молекулы (вертикальный переход). Сечение вычисляется в боровском приближении, причем в качестве возмущающего потенциала рассматривается взаимодействие двух электронов. При энергии падающего электрона < 1 *эв* условие вертикального перехода удовлетворяется для невозмущенных состояний H_2^* ($2p\sigma_u$, $2s\sigma_g$, Z_u) и ($2p\sigma_u$, $2p\pi_u$, Y_g Рассматриваются только триплетные состояния. Невозмущенные волновые функции связанных состояний строятся приближенно в виде комбинации атомных орбит, а для дискретных состояний в виде плоских волн. Матричный элемент перехода усредняется затем по основному состоянию колебательного движения ядер. Сечения чет-

ного и нечетного переходов составляют $\sigma_g = 726\, k_x^2 k_z^2 / k^3 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}; $\sigma_u = (0{,}538 - 6{,}30 k_x^2), k_z^2 / k^3 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2} (ось z расположена вдоль оси молекулы, k в ед. a_0^{-1}).

Л. Вайнштейн

53647. **Приближение центрального поля для электронных волновых функций простых молекул. Фунабаси, Маги** (Central-field approximation for the electronic wave functions of simple molecules. Funabashi Koichi, Magee John L.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 407—411 (англ.)

МО для простейших молекул строятся в виде орбит атомного типа, отнесенных к общему центру (центр симметрии молекулы), что позволяет разбить МО по симметрии и избегнуть многоцентровых интегралов. При водородоподобных АО все интегралы сводятся к аналитич. функциям вариационных параметров. Предложенный метод применен к расчету молекул H_2, H_2O и CH_4 (варьировались эффективные заряды). Найдена энергия основного состояния H_2 (при R_e равном —0,990 ат. ед.), потенциал ионизации (ПИ), 15,5 *эв* (опыт 16,3 *эв*). Вычислены потенциальные кривые для различных электронных состояний H_2 и для основного состояния H_2^+. Для молекулы CH_4 найдены 1-й и 2-й ПИ 11,21 и 18,02 *эв* (опыт 13,04 и 20 *эв*); энергия 1-го электронного перехода 18,77 *эв* (опыт 9,9 *эв*). Для H_2O первые 3 ПИ равны 11,7; 14,6 и 31,5 *эв* (опыт 12,6; 17,5 и 32 *эв*).

Т. Ребане

53648. **Модель Томаса — Ферми для двухатомных гидридов. Варшни** (Thomas — Fermi model for diatomic hydrides. Varshni Yatendra Pal), Ann. Physik, 1957, 19, № 3—5, 233—241 (англ.)

Двухатомный гидрид АН, где А — атом с зарядом Z, рассматривается как объединенный атом с зарядом ядра $Z_\omega = Z + 1$. Распределение электронной плотности $n(r)$ в таком атоме пропорционально $\varphi^{3/2}$, где φ — функция, удовлетворяющая ур-нию Томаса — Ферми. Внутри электронной оболочки объединенного атома на протон действуют силы отталкивания, за ее пределами — притяжения. Значения φ взяты из таблицы (Bush V., Caldwell S. H., Phys. Rev., 1931, 38, 1898). Силовая постоянная молекулы определяется соотношением $k = 7{,}1915 \cdot 10^5 (Z_u \varphi / r_e^{3/2}$, r_e — равновесное расстояние А — Н. Для 48 гидридов элементов всех восьми групп вычисленные значения k ниже найденных из спектроскопич. данных. Относительная ошибка уменьшается по мере перехода к более тяжелым атомам. Число электронов N, находящихся за пределами сферы радиуса r_e, вычислено при помощи функции φ, найденной ранее (Sommerfeld A., Z. Phys., 1932, 78, 283). Для групп 1*a*, 2*a*, 3*b*, 4*b*, 5*b*, 6*b*, 7*b*, 8*b* N = 1; 1,2; 1,6; 1,9; 2; 2,2; 2,3; 2,1, тогда как в вышеизложенном вычислении k принято, что N = 1.

М. К.

53649. **Общая теория энергии связи и межатомных расстояний в молекулах. Нагахара** (分子の結合エネルギーと結合間隔に關する一般論. 永原茂), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 103, 1—15 (японск.; рез. англ.)

Сформулирована общая теория энергий связей и межатомных расстояний в молекулах путем рассмотрения идеализированного случая — электронной структуры фиктивной двухатомной молекулы (напр., $>C-C<$ в случае ординарной связи между атомами углерода), в которой «открытые» связи атомов описываются соответствующими гибридными орбитами, ассоциированными со свободными спинами. Численным неэмпирич. методом рассчитаны адиабатич. потенциалы и оценены энергии связей и межатомные расстояния.

Резюме автора

53650. **Квантово-теоретическое исследование ординарной, двойной и тройной связей между атомами углерода. Нагахара** (炭素原子の一重, 二重, 三重結合に關する量子論的研究. 永原茂), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 103, 16—42 (японск.; рез. англ.)

Общая теория энергий связей и межатомных расстояний, разработанная автором (см. пред. реф.), применена к изучению характерных особенностей ординарной, двойной и тройной связей между атомами углерода путем рассмотрения идеализированных случаев фиктивных двухатомных молекул $\equiv C-C\equiv$, $=C=C=$ и $-C\equiv C-$. Для разностей энергий и разностей межатомных расстояний ординарной и тройной (первые цифры) и двойной и тройной (вторые цифры) связей получены значения: 3,1 и 1,25 *эв* (опыт 2,9 и 1,0 *эв*) 0,20 и 0,10 А (опыт 0,34 и 0,12 А).

Из резюме автора

53651. **Квантово-теоретическое исследование связи С—Н. I. Нагахара, Саваи** (CH結合の量子論的研究. I. 永原茂, 澤井喜作), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 103, 43—56 (японск.; рез. англ.)

Разработанная ранее (см. реф. 53649) теория энергий связей (D_e) и межатомных расстояний (r_e) применена к связи СН. В разных приближениях получены следующие результаты для r_e (в А) и D_e (в *эв*) 1,10 и 3,9; 1,10 и 4,4; 1,11 и 6,0; 1,30 и 4,0 (опыт 1,08 и 3,7).

Резюме авторов

53652. **Дипольные моменты связей в методе эквивалентных орбит. Применение к двуокиси углерода и воде. Гамильтон** (Equivalent orbital bond moments: applications to carbon dioxide and water. Hamilton Walter C.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 345—351 (англ.)

По методу Леннард-Джонса самосогласованные МО для CO_2, H_2O и B_2H_4 преобразуются в эквивалентные орбиты (ЭО), локализованные на отдельных связях. Дипольные моменты (μ), вычисленные с этими ЭО (с учетом μ распределения зарядов ядер, но без учета гибридных μ центрального атома), приравниваются μ отдельных связей (в D): связь С—О в CO_2 2,6 (C^+O^-); связь О—Н в H_2O 1,4 (O^-H^+); в B_2H_6 2,03 ($B_2^+H^-$), момент направлен перпендикулярно к связи В—В). В случае молекулы H_2O подробно рассматриваются различные возможности комбинирования волновых функций связывающих электронов и электронов неподеленной пары (НП). Лучший результат получается, когда μ НП включается в μ связей, а не рассматривается отдельно. Вычислен μ связи С—Н в CH_4 при пренебрежении гибридными μ атома С 0,6 D (C^-H^+).

Т. Ребане

53653. **Об альтернантных углеводородах. Моффитт** (Concerning alternant hydrocarbons. Moffitt William), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 424—425 (англ.)

В случае молекул альтернантных углеводородов, обладающих вертикальной плоскостью симметрии, σ_v (или осью C_2), проходящей через атом (или атомы) С, учет альтернантных свойств позволяет (после учета пространственной симметрии) дополнительно понизить степень вековых ур-ний метода МО. В случае молекулы гексагелицена (РЖХим, 1957, 22989) при учете пространственной симметрии ур-ние 26-й степени разбивается на ур-ния 14-й и 12-й степеней, а учет альтернантных свойств приводит к ур-ниям 6-й и 7-й степеней. Если σ_v или C_2 проходит через середину связи (связей), то возможности дополнительного понижения степеней вековых ур-ний нет.

Т. Ребане

53654. **Полное рассмотрение молекулы и иона бутадиена в π-электронном приближении. Фейн, Матсен** (Complete π-electron treatment of the butadiene

molecule and ion. Fain Janice, Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 376—379 (англ.)

По методу валентных схем произведен полный расчет нейтр. молекулы (НМ) (учитывалось 12 структур) и катиона (9 структур) *транс*-бутадиена в π-электронном приближении. Для энергии основного состояния НМ получено ($4W_{2p}$ — 51,166) *эв* (при учете одной структуры ($4W_{2p}$—49,4) *эв*), а для катиона ($3W_{2p}$—52,633) *эв*. Вертикальный потенциал ионизации НМ равен—(W_{2p} + +1,467) *эв*. Результаты близки к полученным методом самосогласованных МО в многоконфигурационном приближении. Т. Ребане

53655. **Вклад отталкивания электронов в энергию состояний молекул фурана, тиофена и пиррола. Сантхамма** (Contribution of the electronic repulsion to the energy of the molecular states for furan, pyrrole and thiophene. Santhamma V.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **A 22**, № 4, 204—213 (англ.)

Излагается теория расчета π-электронных состояний молекул фурана, пиррола и тиофена по методу антисимметризованных МО, в приближении ЛКАО, с учетом взаимодействия π-электронов в одноконфигурационном приближении. Приводятся подробные выражения π-электронной энергии основного и первых (триплетного и синглетного) возбужденных состояний через интегралы по АО. Т. Ребане

53656. **Структура гетероциклических молекул, содержащих азот. Применение метода молекулярных орбит к циклу симм-тетразина. Сопоставление с экспериментальными данными. Ликуори, Вачаго** (Struttura di molecole eterocicliche azotate. Applicazione del metodo degli orbitali molecolari all'anello della S-tetrazina. Confronto con i risultati sperimentali. Liquori Alfonso M., Vaciago Alessandro), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 8-9, 769—782 (итал.)

Методом МО-ЛКАО рассчитаны молекулы *симм*-тетразина, при $\alpha_C = 0{,}15$, $\alpha_N = 0{,}6$, i_{CN} и $i_{NN} = 1$ (в ед. β). Энергии МО равны 2,4642; 1,6000; 1,3157; —0,4000; —0,7142$_3$; —1,5657. Энергия резонанса 40,17 *ккал/моль*, длина волны π — π-перехода 2531 А. Полоса 5200 А интерпретируется как n — π-переход. Заряды атомов и порядки связей равны $q_C = 0{,}8672$, $q_N = 1{,}0662$, $p_{CN} = 0{,}6616$, $p_{NN} = 0{,}6618$. Е. Никитин

53657. **О строении бензола. Инголд** (On the intimate constitution of benzene. Ingold C. K.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 1, 10—13 (англ.)

Популярная статья. Е. Покровский

53658. **Энергии поляризации и потенциалы полярографического восстановления многоядерных ароматических углеводородов. Пюльман, Пюльман** (Les énergies de polarisation et les potentiels de réduction polarographique des hydrocarbures aromatiques polynucléaires. Pullman Alberte, Pullman Bernard), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 21, 1632—1634 (франц.)

Критикуется предположение (РЖХим, 1957, 33507) о наличии параллелизма между потенциалами полярографич. восстановления (ППВ) и энергиями параполяризации (ЭПП) углеводородов. При исправлении ошибок в цитир. работе параллелизма нет. Авторы полагают, что ППВ ароматич. углеводородов связаны с энергиями их нижних незанятых МО. Н. Гамбарян

53659. **Состояния молекулярной валентности и уровни реакционной способности. Скрокко** (Stati di valenza molecolare e livelli di reagibilità. Scrocco E.), Boll. scient. Fac. chim. industr., Bologna, 1954, **12**, № 3, 83—89 (итал.)

Различая понятия о нормальном и возбужденном уровнях реакционной способности молекул (Bonino. Chim. Industr., 1949, **31**, № 6, 207) и проводя аналогию между оболочкой валентных электронов атома и оболочкой π-электронов молекулы, содержащей сопряженные двойные связи, сделана попытка ввести представление о потенциальной валентности ненасыщ. молекул. Различие обоих случаев заключается в том, что валентная оболочка атома сгруппирована около единого центра, тогда как оболочка π-электронов распределяется по молекуле в целом; основным состоянием сингулетов в обоих случаях является нульвалентное. Исходя из одноэлектронных волновых функций молекулы, которыми описывается состояние валентных электронов, возможно построить 2 новых, «гибридных» функции, аналогично тому, как это делается для единичного атома. Эти функции локализованы преимущественно в областях молекулы, наиболее чувствительных к р-циям присоединения. «Гибридные» орбиты для молекулы, как и для атома, обладают определенной направленностью, что позволяет предвидеть место присоединения вновь вступающей группы. А. Сергеев

53660. **Ионные радиусы и рефракции металлов VIII группы. Бацанов С. С., Ручкин Е. Д.,** Кристаллография, 1956, 1, № 5, 595—596

Исходя из атомных радиусов, путем введения поправки на изменение координационного числа вычислены ковалентные радиусы металлов VIII группы, и из них вычислены атомные и ионные электроотрицательности указанных элементов и электронные плотности изоэлектронных атомов типа инертного газа. По этим данным вычислены ионные радиусы элементов VIIIа подгруппы и затем ионные рефракции. Полученные величины находятся в удовлетворительном согласии с полученными ранее расчетными и эксперим. данными. Э. Тетерин

53661. **Возбуждение люминесценции в газах ионами лития с энергией 2—4 кэв. Николс, Плейтер** (Excitation of luminescence in gases by 2—4 keV. lithium ions. Nicholls R. W., Pletier D.), Nature, 1956, 178, № 4548, 1456—1457 (англ.)

Люминесценция N_2, O_2, Ar и воздуха, находившихся при давл. (5—40) · 10^{-3} *мм* рт. ст., возбуждалась пучком ионов Li, ускоряемых до энергии 2—4 *кэв*. В спектре люминесценции наряду с линиями Li I наблюдались в случае N_2 и Ar линии N I, N II, Ar I и Ar II, в случае O_2 — лишь линии O I и в случае воздуха — линии N I, N II, O I. Отсутствие искровых линий в спектре люминесценции O_2 объясняется преобладанием р-ции $Li^+ + O_2^- \rightarrow Li^* + O^* + O^*$ над р-цией $Li^+ + O_2 \rightarrow Li^* + O^* + O^{**}$. Ионы O_2^- легко образуются за счет ионизации медленными электронами, испускаемыми источником ионов Li^+. Отсутствие мол. спектра люминесценции объясняется тем, что при небольшой массе возбуждающих ионов Li и их большой энергии преобладает перенос заряда и диссоциация. К. Петров

53662. **Спектр молекулы C_3 между 3600 и 4200 А. Кисс, Бройда** (Spectrum of the C_3 molecule between 3600 A and 4200 A. Kiess Norman H., Broida Herbert P.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12B, 1471—1479 (англ.)

В кислородно-ацетиленовом пламени при избытке ацетилена получены, в добавление к обычно наблюдаемой группе полос молекулы C_3 около 4050 А, слабые полосы в более коротковолновой и длинноволновой областях. Приведены положения 40 кантов полос, налагающихся на сильный непрерывный спектр, простирающийся от 3600 до 4200 А. Вращательный анализ наиболее интенсивных полос 4050 и 4072 А дает соответственно константы (в *см*$^{-1}$): $\nu_0 = 24\,675{,}78 \pm 0{,}08$, $B' = 0{,}4125 \pm 0{,}0005$, $B'' = 0{,}4280 \pm 0{,}0005$, $D' = (0{,}22 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-6}$, $D'' = (0{,}46 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-6}$ и $\nu_0 = 24\,539{,}8 \pm 0{,}2$, $B' = 0{,}4110 \pm 0{,}0005$, $B'' = 0{,}428 \pm 0{,}001$, $D' =$

$= 0,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$, $D'' = (0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$. Сравнительная простота структуры этих полос показывает, что сложность других полос C_3 может объясняться их перекрыванием. См. также РЖХим, 1955, 18119; 1956, 28198. В. Дианов-Клоков

53663. **Спектр поглощения бензохинона. Часть I. Введение. Сингх** (Absorption spectrum of benzoquinone. Part I. Introductory. Singh Rama Shankar), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, 6, № 2, 286—294 (англ.)

Обзор исследований спектров поглощения бензохинона в видимой и УФ-областях. М. Шпак

53664. **Ультрафиолетовые спектры поглощения пиридина в жидком и твердом состояниях. Банерджи** (Ultraviolet absorption spectra of pyridine in the liquid and solid states. Banerjee S. B.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 9, 480—484 (англ.)

Исследованы электронные спектры поглощения пиридина при т-ре 32 (жидкость) и —180°. Полученные результаты сопоставляются с данными спектров поглощения паров, р-ров и спектров комб. расс. Исследуемая область поглощения (2400—2650 А), состоящая из 4 широких полос, интерпретируется как $\pi \rightarrow \pi^*$-переход, аналогичный одному из двух переходов, наблюдаемых в спектре паров. Положение 0,0 полосы в спектре при 32° 37 881 $см^{-1}$; при —180° 37 724 $см^{-1}$ (в спектре паров 38 350 $см^{-1}$). Остальные полосы: прогрессии частот 912 (при 32°) и 979 $см^{-1}$ (при —180°). Смещение спектра в длинноволновую сторону при переходе от пара к жидкости и от жидкости к твердому состоянию при —180° свидетельствует об образовании ассоциаций молекул в конденсированном состоянии пиридина. В спектрах пиридина, находящегося в конденсированном состоянии, отсутствует более коротковолновая область поглощения, отвечающая переходу $n \rightarrow \pi^*$ спектра паров. Это объясняется тем, что образование ассоциаций происходит за счет несвязанных электронов атома азота, возбуждению которых отвечает переход $n \rightarrow \pi^*$ в спектре паров пиридина. О. Пахомова

53665. **Ультрафиолетовые спектры поглощения *о*-метоксифенола и 2,4,6-трихлорфенола в различных состояниях. Сен** (Ultraviolet absorption spectra of *o*-methoxyphenol and 2,4,6-trichlorophenol in different states. Sen S. K.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 11, 553—560 (англ.)

Исследованы спектры поглощения *о*-метоксифенола и 2,4,6-трифенола в парообразном, жидком и твердом состояниях при различных т-рах, а также их спектры комб. расс. Полоса 0-0 в спектре *о*-метоксифенола при переходе от газообразного состояния (35973 $см^{-1}$) к жидкому смещается на 550 $см^{-1}$ в сторону длинных волн. Эта же полоса при переходе от жидкого состояния к твердому при —180° смещается в сторону коротких длин волн. Полоса 0-0 в спектре 2,4,6-трихлорфенола, при переходе от газообразного состояния (34026 $см^{-1}$) к жидкому смещается на 495 $см^{-1}$ в сторону длинных волн; при переходе от жидкого состояния к твердому при 32° полоса 0-0 смещается на 312 $см^{-1}$ в сторону коротких длин волн; при понижении т-ры до —180° наблюдается дальнейшее смещение полосы в сторону коротких длин волн. При понижении т-ры максимумы поглощения в спектрах становятся более острыми. Полученные результаты сравниваются с данными спектров *n*-хлорфенола (РЖФиз, 1955, 3574) и с теорией А. С. Давыдова (Ж. эксперим. и теор. физики, 1948, 18, 210). М. Шпак

53666. **Спектры поглощения и строение молекул. Сообщение 2. Спектральные исследования спиртовых растворов хлорпроизводных анилина. Хархаров А. А.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1954, № 5, 854—858

Исследованы спектры поглощения р-ров анилина (I), метахлоранилина (II), *о*-хлоранилина (III), *n*-хлоранилина (IV), 2,5-дихлоранилина (V), 3,4-дихлоранилина (VI), 2,4-дихлоранилина (VII), 2,3,5,6-тетрахлоранилина (VIII), 3,4,5-трихлоранилина (IX), 2,4,5-трихлоранилина (X), 2,3,4,6-тетрахлоранилина (XI) в этаноле (96%) в области 210—700 $м\mu$. В спектрах наблюдается две основных смежных полосы поглощения: интенсивная, мало изменяющаяся от положения и числа заместителей — коротковолновая — и менее интенсивная и более подверженная влиянию заместителей — длинноволновая. Наиболее длинноволновая граница поглощения в спектре расположена ~370 $м\mu$. Показано закономерное батохромное смещение (от I к XI) длинноволновой полосы с накоплением заместителей. Смещение в последовательности II, III, IV свидетельствует о том, что причина батохромного сдвига лежит не в индукционном влиянии галоида, а в проявлении сопряжения. Установлено, что атомы хлора вызывают сравнительно небольшое отклонение от аддитивности действия заместителя. Величина этого отклонения зависит от числа и положения заместителя. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 3639. А. Никитина

53667. **Физико-химические свойства и ультрафиолетовые спектральные характеристики амилнитрита. Шульчевский, Юнкер, Хигути** (Physical chemical properties and ultraviolet spectral characteristics of amyl nitrite. Szulczewski Dale H., Yunker Martin, Higuchi T.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 12, 776—779 (англ.)

При изучении спектров поглощения р-ров амилнитрита в этаноле (95%) и изооктане в области 310—380 $м\mu$ обнаружены полосы с очень низким мол. коэф. поглощения (50—65). Применяя методы поглощения света ($\lambda = 356,3$) и видоизмененный, доказано, что эти полосы обусловлены амилнитритом. Приведена зависимость давления паров амилнитрита от т-ры (измерения по методу Рамзи-Юнга). И. Болесов

53668. **Повышение ультрафиолетового поглощения L-аскорбиновой кислоты в присутствии D-сорбита. Лавендель** (Enhancement of ultra-violet absorption of L-ascorbic acid in the presence of D-sorbitol. Lewendel J. S.), Nature, 1956, **178**, № 4538, 873—874 (англ.)

Наблюдено резкое повышение интенсивности максимума поглощения L-аскорбиновой к-ты около 265 $м\mu$ в нейтр. водн. р-ре и около 245 $м\mu$—в кислом (конц-ия 1 $мг$ 100 $мл$) в присутствии D-сорбита. Особо заметное повышение отмечено при конц-ии D-сорбита 15 $мг$/100 $мл$ (48% повышения в нейтральных и 26% в спектрах кислых р-ров). Указывается, что чистый D-сорбит практически не поглощает при этих конц-иях. Усиление поглощения наблюдается лишь тогда, когда приготовлялся конц. р-р обеих компонент и только после этого проводилось разбавление до нужных конц-ий и pH. Добавление кристаллич. D-сорбита в готовый р-р L-аскорбиновой к-ты не сказывалось на интенсивности поглощения. В. Броуде

53669. **Спектр испускания бензонитрила в ближней ультрафиолетовой области. Джоши** (The near ultraviolet emission spectrum of benzonitrile. Joshi B. D.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, 6, № 2, 266—277 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы. (См. РЖхим, 1957, 18141). О. Пахомова

53670. **Электронный спектр захваченных радикалов этанола. Саймонс, Таунсенд** (Electronic spectrum of trapped ethanol radicals. Symons M. C. R., Townsend M.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1299 (англ.)

Облучение УФ-светом различных фотохимически активных в-в, растворенных в твердых стеклах, погруженных в жидкий азот, и содержащих большие кол-ва этанола, вызывает интенсивную фиолетовую окраску, которая приписывается свободному радикалу, полученному отрывом от этанола атома водорода, поскольку окраска и парамагнетизм стекол исчезают при их размягчении. Спектр поглощения радикала CH_3CHOH имеет широкую полосу при 517 ± 2 *мμ*. Это единственная новая полоса поглощения в области 240—1000 *мμ*, обнаруживаемая при фотолизе перекиси водорода в этаноле. Существенно отсутствие при этом поглощения радикалом OH в области 300 *мμ*. Поскольку облучение приводит к окрашиванию стекол только в случае присутствия этанола в составе р-рителя, считается доказанным наличие в стеклах радикала CH_3CHOH, напоминающего радикал HO_2. Таким образом, оказывается возможным, несмотря на низкую т-ру, образование активных радикалов, способных реагировать с окружающей средой и давать новые радикалы, захватываемые в стеклах. В. Дианов-Клоков

53671. Относительные интенсивности флуоресценции и фосфоресценции в парах диацетила. Окабэ, Нойс (The relative intensities of fluorescence and phosphorescence in biacetyl vapor. Okabe Hideo, Noyes W. Albert, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 801—806 (англ.)

Измерены относительные интенсивности излучения паров диацетила (I) в голубой (флуоресценция ФЛ) и зеленой (фосфоресценция ФС) области спектра при возбуждении светом длиной волны 4358 и 3650 А. В чистом I при 26° и давл. 42 *мм* рт. ст. интегральное отношение ФС к ФЛ 58 (± 8) : 1. Это отношение не изменяется при изменении длины волны возбуждающего света, с ростом давления паров I и при добавлении паров ацетона (II), бензола или хлористого метила. Отношение уменьшается с ростом т-ры и быстро падает до нуля при добавлении кислорода. Электронное состояние ФС должно образовываться из ФЛ электронно-колебательного состояния с помощью процесса, который параллелен ФЛ и осуществляется независимо от нее. Диссоциация должна осуществляться с верхних колебательных уровней сингулентного состояния. В смеси паров I и II, освещаемой 3130 А (поглощает главным образом II) отношения интенсивности ФС к ФЛ больше, чем указанное выше, т. е. по-видимому, имеет место безызлучательный перенос энергии возбуждения от II к I с преимущественным возбуждением при этом ФС уровня последнего. В. Ермолаев

53672. Спектры флуоресценции некоторых органических кристаллов. Беркс, Камерон (Fluorescent spectra of some organic crystals. Birks J. B., Cameron A. J. W.), S. Afric. J. Sci., 1956, 53, № 1, 16—19 (англ.)

Исследованы при комнатной т-ре спектры флуоресценции тонких кристаллов антрацена (I), 1,2-бензантрацена и 12 монометилзамещенных антрацена. Спектры возбуждались монохроматич. светом с длиной волны 253,7 *мμ*. За исключением спектров 5-метил- и 8-метил-I, спектры остальных монометилзамещенных I подобны. Интервалы между максимумами полос спектров равны ~ 1370 $см^{-1}$; расстояния между первыми и вторыми коротковолновыми полосами несколько меньше, что обусловлено частичной реабсорбцией флуоресценции. Интенсивность полос монотонно уменьшается в сторону длинных волн. Спектры монометилзамещенных I смещены по отношению к спектру I в сторону длинных волн на 50—420 $см^{-1}$. М. Шпак

53673. Влияние размеров кристаллов на люминесценцию твердого раствора антрацен-нафтацен. Файдиш О. М., Жуков А. Г. (Вплив розмірів кристалів на люмінесценціх твердого розчину антрацен-нафтацена. Файдиш О. М., Жуков А. Г.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 15, № 5, 71—76 (укр.; рез. русск.)

Изучено влияние размеров кристаллов на люминесценцию антрацена (I) с примесью нафтацена (II). Установлено, что передача энергии от I к II происходит только за счет экситонов и вероятность передачи зависит от пути пробега экситонов. Так, уменьшение размеров кристаллов I от 1 *мм* до 1 μ уменьшает передачу в 3—4 раза. Уменьшение пути пробега экситонов уменьшает время затухания люминесценции. Уменьшение пути можно провести как путем уменьшения размеров кристаллов, так и путем увеличения конц-ии. Так, было найдено (РЖХим, 1954, 39290), что при конц-ии II, равной 0,01%, время уменьшается в 2,5 раза по сравнению с чистым I. С. Яровой

53674. Концентрационная зависимость спектров поглощения и флуоресценции смешанных кристаллов антрацена с фенантреном при 77 К. Сидман (Concentration dependence of the absorption and fluorescence spectra of mixed crystals of anthracene with phenanthrene at 77° K. Sidman Jerome W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 305—307 (англ.)

Получены спектры поглощения и флуоресценции (Ф) смешанных кристаллов антрацена в фенантрене в пределах конц-ий антрацена от 0,6 до 100% при т-ре 77° К. Обнаружено, что зависимость положения начала (в шкале волновых чисел) спектров поглощения и Ф от конц-ии различна, и при конц-иях выше нескольких процентов наблюдается разрыв между соответствующими спектрами. Подобное явление, имевшее место в спектрах некоторых чистых молекулярных кристаллов, в частности в спектрах чистого антрацена (РЖХим, 1957, 14531), не наблюдалось в спектрах сильно разбавленных кристаллич. р-ров антрацена. Предлагается следующий механизм передачи энергии и Ф в смешанных кристаллах. Передача энергии в смешанных кристаллах между растворенными молекулами заканчивается захватом и высвечиванием экситона на локальной деформации решетки в окрестности возбужденной молекулы. Причиной такой локальной деформации может быть димеризация возбужденной и невозбужденной молекул. Различное смещение начал спектров поглощения и Ф с конц-ией свидетельствует о том, что в поглощении и Ф участвуют различные центры. Размытие спектров с увеличением конц-ии связывается с изменением кристаллического окружения растворенных молекул. О. Пахомова

53675. Полная люминесценция метил-1,2-бензантраценов и метилбенз[с]фенантренов при температуре жидкого воздуха. Хиршберг (Full luminescence at liquid-air temperature of methyl-1,2-benzanthracenes and methylbenzo[c]phenanthrenes. Hirshberg Yehuda), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1954—1957 (англ.)

Изучены спектры люминесценции 1,2-бензантрацена (I) и 13 его метилпроизводных, а также бенз[с]фенантрена (II) и 6 его монометилпроизводных при —180° в р-ре, состоящем из этанола, метанола и эфира 8 : 2 : 1 по объему. Возбуждение осуществлялось λ 3650 А. Указано положение и интенсивность полос флуоресценции и фосфоресценции всех указанных соединений. Авторы приходят к выводу, что спектры флуоресценции и фосфоресценции I, II и их производных пригодны для идентификации этих соединений вплоть до положения метильной группы. Три производных I: 7-метил-, 12-метил- и 7,12-диметил-, характеризующихся наибольшей канцерогенной активностью, обладают более коротким временем затухания фосфоресценции по сравнению с другими производными. Коротким послесвечением обладают также наиболее известные канцерогенные в-ва 3,4-бензпирен и 20-метилхолантрен. В. Ермолаев

53676. **Спектры фосфоресценции β-галогенонафталинов. Сидман** (Phosphorescence spectra of the β-halonaphthalenes. Sidman Jerome W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 229—233 (англ.)

Исследованы при т-ре жидкого водорода спектры фосфоресценции (Ф) ($^3L_a \rightarrow {}^1A$-переходы) чистых кристаллов и разб. твердых р-ров в нафталине (I) и друг в друге: β-J-нафталина, β-Br-нафталина, β-Cl-нафталина и β-F-нафталина. Ф кристаллич. I не наблюдалась из-за невозможности избавиться от следов примесей, тушащих Ф. Спектры твердых р-ров β-галогенонафталинов (II) в I состоят из очень узких полос-линий (ширина $\sim$10 $см^{-1}$); спектры чистых кристаллов и твердых р-ров II друг в друге размыты. Колебательные частоты, появляющиеся в спектре, могут быть отнесены к I. На основании колебательного анализа сделано предположение, что симметрия молекул в основном и триплетном состояниях одинакова. Обсуждается вопрос о причинах размытия спектров чистых кристаллов и твердых р-ров II друг в друге. М. Шпак

53677. **Флуоресценция паров азулена. Хант, Росс** (Fluoreszenz von Azulen in der Dampfphase. Hunt G. R., Ross I. G.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 12, 1043 (нем.)

Для возбуждения флуоресценции (Ф) паров азулена (I), которые не люминесцируют под воздействием УФ- и видимого света, использовались генератор 20-метровых радиоволн и катушка Тесла. В случае радиочастотного разряда происходит быстрое превращение азулена в нафталин, который затем распадается в коричневое полимерное в-во. Спектр Ф I состоит из шести полос с резкими коротковолновыми краями. Полоса 3477,0 A совпадает с одной из полос спектра поглощения паров I и трактуется как 0-0-полоса. Расстояния между полосами и интенсивности подобны спектрам Ф жидких и твердых р-ров I. Спец. исследованиями установлено, что в ИК-области Ф паров I отсутствует. М. Шпак

53678. **Флуоресценция ароматических аминокислот в ультрафиолетовой области спектра. Тил, Уибер** (Ultraviolet fluorescence of the aromatic amino acids. Teale F. W. J., Weber G.), Biochem., J., 1957, 65, № 3, 476—482 (англ.)

С помощью установки, состоящей из монохроматора с дифракционной решеткой и фотоумножителя, изучена флуоресценция (Ф) р-ров фенилаланина (I), тирозина (II) и триптофана (III) в воде. Спектры возбуждения люминесценции исследованных в-в, измеренные в области 200—320 $m\mu$, точно совпадают со спектрами поглощения. Спектры Ф состоят из одной сплошной полосы с максимумами I 282 $m\mu$, II 303 $m\mu$ и III 348 $m\mu$. Квантовый выход Ф постоянен в области возбуждения 200—320 $m\mu$ и равен для I 0,04, для II 0,21 и для III 0,20 (точность $\sim$ 0,01). Поскольку спектры поглощения и Ф II заметно перекрываются, то авторы считают возможным в этом случае перенос энергии между соседними молекулами II. В случае I и III перекрытие спектров очень мало и, следовательно, перенос мало вероятен. В. Ермолаев

53679. **Влияние вторичной флуоресценции на спектры излучения люминесцирующих растворов. Будо, Кечкеметь** (Influence of secondary fluorescence on the emission spectra of luminescent solutions. Budó A., Ketskeméty I.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 595—596 (англ.)

Получено выражение, связывающее истинный (внутренний) спектр излучения флуоресцирующего р-ра $f(\lambda')$ с измеряемым спектром, искаженным реабсорбцией и вторичной люминесценцией. Рассматривается случай плоской кюветы, на которую падает параллельный пучок возбуждающего монохроматич. света круглого сечения. Измерения спектров люминесценции щел. р-ра флуоресцеина при различных толщинах кювет подтвердили сделанный расчет. В. Ермолаев

53680. **Перенос энергии от растворителя к растворенному веществу в жидких органических растворах при ультрафиолетовом возбуждении. Коэн, Уэйнреб** (Energy transfer from solvent to solute in liquid organic solutions under ultra-violet excitation. Cohen S. G., Weinreb A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 6, 593—605 (англ.)

Изучен перенос электронной энергии (РЖХим, 1955, 15986) в р-рах *n*-терфенила в толуоле, антрацена в анизоле и антрацена в толуоле при УФ-возбуждении в зависимости от конц-ии растворенного в-ва, длины волны возбуждающего света ($\lambda_{возб.}$) и разведения поглощающего р-рителя вторым прозрачным для $\lambda_{возб}$. Измерен выход флуоресценции (Ф) растворенного в-ва при возбуждении в области его поглощения и в области поглощения р-рителя. Изучение тушения люминесценции четыреххлористым углеродом показало, что процесс передачи энергии происходит за время $\sim 10^{-9}$ сек. при оптимальной конц-ии растворенного в-ва. Опыты с разведением р-рителя вторым прозрачным для $\lambda_{возб.}$ указали на малую роль переноса между молекулами р-рителя до передачи на растворенное в-во. За исключением антрацена в анизоле + циклогексан, отсутствует тушение Ф р-рителя в присутствии сенсибилизатора, т. е. Ф и перенос в данном случае не являются конкурирующими процессами. Авторы считают, что теория Ферстера (Förster Th., Z. Naturf., 1949, 4, 321) в колич. форме неприменима к исследованному случаю. В. Ермолаев

53681. **Обзор работ по молекулярной люминесценции. Деркачева Л. Д., Жевандров Н. Д., Галанин М. Д.** Пробл. соврем. физ. Сб. перев. и обз. ин. период. лит., 1957, № 1, 5—15

53682. **Инфракрасный спектр метилизоцианида. Вильямс** (Infrared spectrum of methyl isocyanide. Williams R. L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 656—660 (англ.)

Исследован ИК-спектр паров метилизоцианида в области 1,7—10 μ и 38 μ. Приведены частоты и идентификация 36 обнаруженных полос и частоты компонент *Q*-ветвей полос ν_5, ν_6 и ν_7. Основные частоты (в $см^{-1}$): ν_1 2965,8; ν_2 2166,0; ν_3 1429; ν_4 944,6; ν_5 3014,3; ν_6 1466,9; ν_7 1129,3; ν_8 263. Вычислены термодинамич. функции: C_p^0; $(H_0 - E_0^0)/T$; $-(F_0 - E_0^0)/T$ и S_0 в интервале от 100 до 1000° K. Исследован также спектр ацетонитрила в области 6 μ, где наблюдалось 35 линий полос ν_3 и ν_6, которые частично интерпретированы. Т. Бирштейн

53683. **Структура полосы спектра комбинационного рассеяния, характеризующей колебания кетонной карбонильной группы в области 1700 см⁻¹. Грей** (Structure de la bande de diffusion Raman caractéristique de la vibration du groupement carbonyle cétonique dans la région 1700 cm⁻¹. Gray Elie), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 71—72 (франц.)

Для изучения кето-енольной таутомерии исследовались изменения в спектрах комб. расс. при растворении циклопентанона, циклогексанона, метилэтилкетона, бутирона и метилгексилкетона в CCl_4. В области 1700 $см^{-1}$ наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения с меньшими частотами и увеличение интенсивности полос с большими частотами, а также появление новых полос поглощения с большими частотами, что связано с образованием енольных групп. Е. Покровский

53684. **О влиянии заместителей в хинонах. I. Изучение при помощи инфракрасной спектроскопии группы замещенных п-бензохинонов и 1,4-нафтохинонов в области 1600 см⁻¹. Жозьен, Дешан** (Contribu-

tion à l'étude de l'influence des substituants sur les quinones. I. Étude par spectroscopie infra-rouge d'un groupe de *p*-benzoquinones et de 1-4 naphtoquinones substituées dans la région de 1600 cm^{-1}. Josien Marie-Louise, Deschamps Jean), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 11-12, 885—894 (франц.)

Исследовано влияние заместителей в 24 *п*-хинонах и 12 1,4-нафтохинонах на частоту вал. кол. C=O в ИК-области спектра 1550—1700 *см*$^{-1}$. На основе полученных данных и результатов работ других авторов обсуждаются возможности удвоения частот колебаний C=O как функции симметрии молекулы, а также взаимодействие с молекулами р-рителя. Е. Покровский

53685. **ИК-спектры поглощения 16α,17α-эпоксистероидов. Сообщение II. Влияние гидроксильной и ацетоксильной функции в положении 20β. Меда** (Spettri di assorbimento infrarosso di 16α,17α-epossisteroidi. Nota II. Influenza di una funzione ossidrilica o acetilica in posizione 20β. Meda Francesco), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 1, 52—57 (итал.)

Исследовано влияние свободной и ацетилированной OH-группы в положении 20β на ИК-спектры поглощения (СП) 16α,17α-эпоксистероидов на примере 16α,17α-эпокси-Δ^4-прегнен-диона-3,20 (I), -ол-11α-диона-3,20 (II), -ол-11α-дион-3,20-диацетата (III), -ол-20β-она-3 (IV), -ол-20β-он-3-ацетата (V), -диола-3β,20β (VI), -диолдиацетата-3β,20β (VII), Δ^4-прегненол-20β-она (VIII) и Δ^4-прегненол-20β-она (VIII) и Δ^4-прегнендиола-3β,20β (IX), синтезированных ранее (см. ссылку ниже); приведены $\lambda_{(\text{макс.})}$ I—VIII в области 11,2—12 μ и кривые СП IV—IX. Подтверждено, что наблюденное ранее (часть I, РЖХим, 1957, 21997) наличие максимума в указанной области характерно для 16α, 17α-эпоксипроизводных; найдено, что эпоксидный цикл не оказывает влияния на максимум поглощения группы CO-ацетила в III, V и VII (5,76 μ); влияние эпоксидного цикла на поглощение в области 8 μ не доказано. А. Сергеев

53686. **Колебательные частоты S_2Br_2 (инфракрасный спектр поглощения смеси с CS_2). Кетелар, Хоге, Блассе** (The vibrational frequencies of S_2Br_2. Simultaneous spectrum in CS_2 mixtures and infrared absorption spectrum. Ketelaar J. A. A., Hooge F. N., Blasse G.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 3, 220—224 (англ.)

Исследован ИК-спектр поглощения жидкого S_2Br_2 и его смесей с CS_2. В спектре смеси найдены полосы 1160, 1312, 1333, 1685, 1703 и 1867 *см*$^{-1}$, не наблюдающиеся в спектрах чистых компонентов. Эти полосы интерпретируются как суммарные и разностные комбинации антисимметричного колебания CS_2 (1515 *см*$^{-1}$) с колебаниями S_2Br_2 с частотами 176, 196 и 354 *см*$^{-1}$, что подтверждается данными по отношениям интенсивностей полос $(\nu_i + \nu_j)/(\nu_i + \nu_j)$. Полученные значения частот S_2Br_2 согласуются с данными исследования спектра комб. расс. В ИК-спектре чистого S_2Br_2 в области > 500 *см*$^{-1}$ найдены полосы 531, 705, 730, 888 и 1056 *см*$^{-1}$. В. Алексанян

53687. **Диссоциация в твердом растворе в бромиде калия. Мономерный ион гипонитрита NO$^-$. Миллен, Полидоропулос, Уотсон** (Dissociation in solid solution in potassium bromide. The monomeric hyponitrite ion NO$^-$. Millen D. J., Polydoropoulos C., Watson D.), Proc. Chem. Soc., 1957, Jan., 18 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. и ИК-спектры р-ров гипонитритов металлов и ИК-спектры этих же соединений в твердом состоянии. При исследовании ИК-спектра в суспензии было обнаружено 5 линий, отнесенных к плоскому центросимметричному *транс*-иону $N_2O_2^{2-}$. При впрессовывании в KBr этот спектр исчезает и появляется новая частота при 1445 *см*$^{-1}$, позволяющая предположить диссоциацию иона гипонитрита на ионы NO$^-$, расположенные в плоскости иона Br$^-$. Указано, что при снятии ИК-спектров с помощью дисков из KBr необходимо учитывать возможность образования твердых р-ров с продуктами диссоциации исследуемого соединения. М. Полтева

53688. **Расчет интенсивностей некоторых инфракрасных полос поглощения. Каулсон, Стефен** (The calculation of some infra — red intensities. Coulson C. A., Stephen M. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 272—281

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 21947) вычислены интенсивности некоторых колебаний C_2H_4, C_2H_4 и бензола в ИК-спектре. Идея метода заключается в составлении общей антисимметризованной волновой функции молекулы из молекулярных орбит отдельных связей и вычисления ее производных по различным внутренним координатам. Авторы отвергают гипотезу о фиксированных значениях моментов отдельных связей и учитывают изменение в ходе колебания гибридизации и направления отдельных связей. Значение постоянной P, зависящей от различия электроотрицательностей C и H, определялось в каждом случае из условия наилучшего согласия с эксперим. данными, с учетом того, что она должна находиться в пределах $0{,}8 \leqslant P \leqslant 1{,}2$. Последнее условие позволило авторам в ряде случаев устранить неопределенность в знаке моментов отдельных связей молекул, возникающую при вычислении последних из данных по интенсивностям инфракрасного поглощения. Расчет в целом дает возможность интерпретации эксперим. данных по интенсивностям ИК-поглощения рассмотренных молекул, хотя численное согласие не всегда является удовлетворительным. В. Алексанян

53689. **Интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния бензола. Уиффен** (Intensities in the Raman spectrum of benzene. Whiffen D. H.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 5, 375—380 (англ.)

Ранее полученные данные по интенсивностям линий комб. расс. бензола, гексадейтеробензола и 1,3,5-тридейтеробензола (РЖХим, 1956, 46048) частично использованы для определения электрооптич. параметров. Для $\partial\alpha_{xx}/\partial S_1$, $\partial\alpha_{zz}/\partial S_2$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_{8a}$, $\partial\alpha_{zz}/\partial S_1$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_{6a}$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_{9a}$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_2$, $\partial\alpha_{xx}/\partial S_{7a}$ и $\partial\alpha_{xz}^{**}/\partial S_{10a}$ получены значения соответственно $+6{,}7$; $+0{,}3$ $-1{,}14$; $+1{,}9$; $+1{,}16$; $+0{,}25$; $+4{,}7$; $+1{,}17$ и $+0{,}050$A^2. При помощи найденных значений $\partial\alpha_{ij}/\partial S_i$ вычислены теоретич. значения интенсивностей линий комб. расс. C_6H_6, C_6D_6 и *симм*-$C_6H_3D_3$. Согласие с эксперим. данными в целом удовлетворительное, хотя имеются случаи заметного расхождения. Причина последних заключается в неточности определения интенсивности взаимноналагающихся линий комб. расс., в неточности величин нормальных координат, связанных с возможными ошибками, имеющими место при определении силового поля молекулы, и в пренебрежении куб. членами и членами более высоких степеней в выражении для силового поля. Отмечается, что вычисленная суммарная величина интенсивности линий лучше согласуется с эксперим. данными. В. Алексанян

53690. **Инфракрасный спектр сероводорода. Аллен, Плайлер** (Infrared spectrum of hydrogen sulfide Allen Harry C., Jr, Plyler Earle K.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1132—1136 (англ.)

Исследован ИК-спектр газообразного H_2S в области 7,5—12 μ на спектрометре с решеткой. Наблюдаемая полоса интерпретирована как полоса *B*-типа $(v_1, v_2, v_3) = (0, 1, 0)$. Переходы *P*-ветви не наблюдались. Найдено $\nu_0 = 1102{,}68$ *см*$^{-1}$ и вращательные постоянные $A =$

$= 10{,}724$ *см*$^{-1}$; $B = 9{,}211$ *см*$^{-1}$, $C = 4{,}670$ *см*$^{-1}$. Полученное значение ν_0 (0, 1, 0) вместе с известными значениями частот 17 полос H_2S позволяет определить постоянные колебательной энергии. При этом учтено возникновение резонанса второго порядка, вследствие того, что для H_2S $\nu_1 \approx \nu_3$. Найдено (в *см*$^{-1}$): $\omega_1 = 2721{,}92$; $\omega_2 = 1214{,}51$; $\omega_3 = 2733{,}36$; $\omega_1^0 = 2639{,}65$; $\omega_2^0 = 1188{,}40$; $\omega_3^0 = 2651{,}48$; $X_{11} = 25{,}05$; $X_{12} = 19{,}69$; $X_{13} = 94{,}68$; $X_{22} = 5{,}72$; $X_{23} = 21{,}09$; $X_{33} = 24{,}00$; E (0, 0, 0,) = 3382,45. Вычислены значения моментов инерции в различных колебательных состояниях. Найдены равновесные параметры молекулы: $r = 1{,}328$ A; $\Theta = 92°12'$. Т. Бирштейн

53691. Вращательный спектр системы двух двухатомных молекул, находящихся в электростатическом взаимодействии. Галатри, Водар (Sur le spectre de rotation d'un système de deux molécules diatomiques en interaction électrostatique. Galatry Louis, Vodar Boris), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 15, 1871—1873 (франц.)

Разработанный ранее метод расчета вращательного спектра смеси 2-атомных молекул (РЖХим, 1956, 9031) распространен на смесь полярных и неполярных молекул, обладающих квадрупольным моментом. Учитывается взаимодействие постоянных и индуцированных дипольных моментов и взаимодействие постоянных дипольных и квадрупольных моментов. Правила отбора для вращательного спектра имеют вид (1 — полярная молекула, 2 — неполярная): $l_1' = l_1$, $l_2' = l_2 + 2$; $l_2' = l_2$, $l_1' = l_1 + 1$; $l_2' = l_2$, $l_1' = l_1 + 2$; $l_2' = l_2 + 2$, $l_1' = l_1 + 1$; $l_2' = l_2 + 2$, $l_1' = l_1 + 2$. Т. Бирштейн

53692. Спектры некоторых молекул типа симметричного волчка в диапазоне длин волн 1—4 *мм*. Беррус, Горди (Spectra of some symmetric-top molecules in the one- to four-millimeter wave region. Burrus Charles A., Gordy Walter), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 391—394 (англ.)

Измерены вращательные переходы **(J = 4—32) пяти** молекул типа симметричного волчка. Все измеренные частоты могут быть описаны ф-лой $\nu = 2B(J + 1) - 4DJ(J + 1)^3 - 2D_{jk}(J + 1)K^2$ с точностью ±0,2 *Мгц*. Найдены следующие значения мол. постоянных B_0 в *Мгц* (первая цифра), D_j в *кгц* (вторая цифра), D_{jk} в *кгц* (третья цифра): CH_3CCH 8545,87$_7$; 2,96$_0$; 162,9; OPF_3 4594,26$_2$; 1,020$_0$; 1,28$_4$; CF_3H 10348,86$_2$; 11,3; —18,0$_6$; $Si^{28}F_3H$ 7208,04$_9$; 7,55$_6$; —12,4$_5$; CF_3CN 2945,52$_8$; 0,306$_5$; 5,81$_4$. Поправки более высоких порядков на центробежное растяжение оказываются слишком малыми, так что определить их невозможно. Т. Бирштейн

53693. Микроволновое определение структуры трифторбутина. Бак, Кристенсен, Хансен-Нюгор, Танненбаум (Microwave determination of the structure of trifluorobutyne. Bak Børge, Christensen Daniel, Hansen-Nygaard Lise, Tannenbaum Eileen), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 241—243 (англ.)

Исследован микроволновый спектр $CF_3C \equiv C - CH_3$ (I) и его дейтерированных производных при меньшей напряженности поля $\sim$50 *в/см* и меньшем давл. $\sim$0,01 *мм* рт. ст., чем ранее (РЖХим, 1954, 30242) в диапазоне частот 18—28 *кМгц*. Наблюдаемый спектр состоит из групп, содержащих по 5—6 линий, и соответствует переходам $J \to J + 1$. Измерены частоты переходов от $J = 6$ до $J = 9$ для I, $CF_3C \equiv C - C^{13}H_3$ (II) и $CF_3 - C \equiv C^{13} - CH_3$ (III); от $J = 7$ до $J = 10$ для $CF_3C \equiv C - CD_3$ (IV); $CF_3C \equiv C^{13} - CD_3$ (V); $C^{13}F_3C \equiv C - CD_3$ (VI), $CF_3C \equiv C - CD_2H$ (VII). Моменты инерции I_B молекул I—VI равны соответственно 369,044; 380,106; 372,559; 411,244; 414,392; 411,988 ат. ед. массы $\times$ A^2. Для VII $(B + C)/2 = 1271{,}85$ *Мгц*. Найдены параметры I $d_{C-F} = 1{,}340$A; $d_{C(1)-C(2)} = d_{C(3)-C(4)} = 1{,}455$A; $d_{C(2)-C(3)} = 1{,}189$A; $d_{C-H} = 1{,}097$A; $\angle F - C - F$ 106° 08'; $\angle H - C - H$ 108° 30'. Т. Бирштейн

53694. Микроволновый спектр β-пропиолактона. Квак, Голдстейн, Симмонс (Microwave spectrum of β-propiolactone. Kwak Nowhan, Goldstein J. H., Simmons J. W.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1203—1205 (англ.)

Исследован микроволновый-спектр β-пропиолактона (I) в диапазоне 18—34 *кМгц*. Спектр весьма сложен. Идентифицировано 8 линий R-ветви с J 1—3. Найдено $I_a = 40{,}74$, $I_b = 96{,}39$, $I_c = 130{,}66$ ат. ед. массы $\times$ A^2 $\varkappa = -0{,}677923$. Исследован эффект Штарка в полях 2 — 4,5 CGSE/*см*^{2}. Найдено $\mu_a = 3{,}67 \pm 0{,}04$, D, $\mu_b = 2{,}00 \pm 0{,}02\,D$, $\mu = 4{,}18 \pm 0{,}04\,D$ (принято $\mu_c = 0$). Исследованы также 3 линии вращательных переходов в возбужденных колебательных состояниях деф. кол. с $v = 1$ и $v = 2$. В этих состояниях: $v = 1$ $I_a = 40{,}97$, $I_b = 96{,}35$, $I_c = 130{,}41$ ат. ед. массы$\times$A^2: $\varkappa = -0{,}6761$; $v = 2$ $I_a = 41{,}23$; $I_b = 96{,}30$, $I_c = 130{,}17$ ат. ед. массы$\times$A^2; $\varkappa = -0{,}6738$. Энергии состояний $v_1 = 120 \pm 20$ *см*$^{-1}$; $v_2 \sim 350$ *см*$^{-1}$. Опытные данные согласуются только с плоской структурой I. Найдено $\angle$HCH 112°. Т. Бирштейн

53695. Микроволновый спектр трихлорацетонитрила и 1,1,1-трихлорэтана в области от 23 500 до 25 500 *Мгц*. Цейль (Das Mikrowellenspektrum des Trichloracetónitrils und des 1,1,1-Trichloräthans im Bereich von 23 500 bis 25 500 MHz. Zeil Werner), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 7, 752—755 (нем.)

Измерен вращательный спектр CCl_3CN (I) и CCl_3CH_3 (II) в диапазоне 23 500—25 500 *Мгц*. В I наблюдалась полоса при 23 630 *Мгц* шириной около 30 *Мгц* (переход $J = 6 \to 7$ со сверхтонкой структурой, обусловленной квадрупольными моментами ядер Cl). Найдено $I_b = 497{,}15 \cdot 10^{-40}$ *гсм*^{2}. Полагая $d_{C-N} = 1{,}158$, $d_{C-Cl} = 1{,}767$ A и $\angle$Cl—C—Cl 110° 24', найдено $d_{C-C} = 1{,}515$A. При исследовании слабой линии перехода $J = 4 \to 5$ в II при частоте 23 735 *Мгц* найден момент инерции, перпендикулярный оси симметрии молекулы. $I_b = 353{,}44 \cdot 10^{-40}$ *гсм*^{2}, что соответствует $d_{C-C} = 1{,}55$A. Т. Бирштейн

53696. Попытка интерпретации микроволнового спектра циклогексанола. Рейниш (Essai d'interprétation du spectre hertzien du cyclohexanol. Reinisch Lydiâ), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 15, 1032—1034 (франц.)

Предложена интерпретация трех областей поглощения в циклогексаноле. Низкочастотная область обусловлена перестройкой структуры молекул, инверсией $A \rightleftarrows Э$. Активное состояние является гибкой, удлиненной формой с симметрией D_{2h}. Энергия активации (ΔE) не меняется при плавлении. Вторая область, для которой ΔE такая же, как и для других спиртов, обусловлена поглощением комплексов молекул, связанных водородными связями. Микроволновая область связана с заторможенным вращением свободных молекул. Т. Бирштейн

53697. Микроволновая дисперсия в некоторых спиртах. Бро (Sur la dispersion ultrahertzienne de quelques alcools. Brot Claude), Arch. sci., 1956, **9**, fasc. spécial, 49—50 (франц.)

Измерена комплексная диэлектрич. постоянная 6 первичных спиртов (от C_6 до C_{10} и C_{12}) от —60 до +60° при λ 9,0; 3,17 и 1,18 *см*. Установлено наличие третьей ВЧ-области дисперсии с λ(крит.) **1 *см* при** 20°. Энергия активации $\sim$2 *ккал/моль*. Эта дисперсия обусловлена, по-видимому, «свободными диполями» спиртов, не связанными водородными связями. Из температурной за-

висимости поглощения найдена энергия ассоциации 5,8 *ккал/моль*. Т. Бирштейн

53698. **Микроволновое поглощение и структура молекул в жидкостях. XVI. Направление диполя и время релаксации в пиридине, триоксане и их симметричных триметильных производных. Миллер, Смит** (Microwave absorption and molecular structure in liquids. XVI. Dipole direction and relaxation time in pyridine, trioxane and their symmerical trimethyl derivatives. Miller Robert C., Smyth Charles P.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 10, 1354—1356 (англ.)

Измерены действительная и мнимая части комплекс-ной диэлектрич. постоянной (ДП), вязкость η, мол. объем V и статич. ДП при 300 *м* 2,4,6-триметилпиридина (I), $(CH_2O)_3$ (II) и $(CH_3CHO)_3$ (III) при λ 1,24; 3,22 и 10,4 *см* в интервале 20—80°. Вычислены крит. длина волны λ_m и параметр распределения времени релаксации α. Хотя η пиридина (IV) близко к η I, λ_m (I) $\approx$ $\approx 4\lambda_m$ (IV), что частично связано с бо́льшими размерами I, чем IV, и в значительной степени обусловливается различием формы молекул. В случае I и IV дипольный момент лежит в плоскости кольца, в случае II и III — перпендикулярен ей. Вследствие этого λ_m (III) $\approx 2\lambda_m$ (I), хотя η (I) $\approx \eta$(III) и размеры и форма молекул I и III близки. Близость значений η у молекул I, II и III свидетельствует, что вязкое течение в этих жидкостях связано в основном со смещением слоев молекул, а не с вращением отдельных молекул. Нулевые значения α для II и IV указывают на симметричное строение молекул в отличие от I и III. Часть XV, РЖХим, 1957, 33820. Т. Бирштейн

53699. **Чисто квадрупольный резонанс в полибромбензолах. Касабелла, Брей, Сигел, Барнс** (Pure quadrupole resonances in multibromobenzenes. Cassabella P. A., Bray P. J., Segel S. L., Barnes R. G.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1280—1281 (англ.)

Измерены резонансные частоты Br^{81} в C_6Br_6, 1,2,3,5-$C_6H_2Br_4$ и *о*-$C_6H_4Br_2$. Частоты линейно возрастают с личением числа атомов Br в цикле в соединениях увеличением числа атомов Br в цикле в соединениях что объясняется аддитивным уменьшением ионного характера связей при увеличении числа атомов Br. Резкое увеличение частоты при присоединении атома брома в орто-положение объяснено индуктивным эффектом и увеличением двоесвязности связи C—Br. Разность частот в полибромбензолах и бромбензоле связана линейной зависимостью с постоянной σ Гамметта. В. Бендерский

53700. **Спектры магнитного резонанса ядер C^{13}. Лаутербер** (C^{13} nuclear magnetic resonance spectra. Lauterbur Paul C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 217—218 (англ.)

На частоте 8,5 *Мгц* исследованы спектры магнитного резонанса на ядрах C^{13}, входящих в естественном отношении (1,1%) в состав более 100 в-в. Найдены значения хим. смещения (δ) и констант спин-спиновой связи ядер C^{13} с ближайшим химически связанным протоном (J). К. Валиев

53701. **Изучение методом ядерного магнитного резонанса структуры ClF_3 и обмена в некоторых фторгалогенах. Мьюттертис, Филлипс** (Structure of ClF_3 and exchange studies on some halogen fluorides by nuclear magnetic resonance. Muetterties E. L., Phillips W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 322—326 (англ.)

На частотах 10, 30, 40 *Мгц* изучены спектры магнитного резонанса ядер F^{19} в ClF_3 (I), JF_5 (II), BrF_3 (III), BrF_5 (IV). Спектр I описывается в предположении, что молекула I имеет симметрию C_{2v} и 2 группы неэквивалентных ядер F^{19} (НЭЯ). Хим. сдвиги (δ) для НЭЯ сильно отличаются и константа спин-спиновой связи НЭЯ $j \ll \delta$. Найденные значения δ и J возрастают с частотой и при 10 *Мгц* равны 1097 и 403 *гц* соответственно. Ширина линий увеличивается с повышением т-ры и для I при 60° наблюдается только одна линия; она расположена между двумя группами линий, наблюдаемых при низких т-рах (—60, —40, —15°). Это уширение обусловлено обменом НЭЯ F между молекулами ClF_3. Определены время жизни ядра F в одной из неэквивалентных позиций и энергия активации обмена ядер между молекулами ClF_3 (A) = 4,8 *ккал*. Молекулы III, вероятно, имеют такую же структуру, как I; однако при комнатной т-ре наблюдается только одна острая линия. Это объясняется тем, что благодаря малой энергии возбуждения обмена, последний происходит очень быстро, усредняя структуру линий. Спектр II объясняется в предположениях, что молекула имеет структуру тетрагон. пирамиды, экваториальные ядра F эквивалентны, константа J = 81 *гц*. С повышением т-ры линии также уширяются; A = 13 *ккал*. В IV характер спектра не изменяется до 180°; видимо, здесь A очень велика. По мнению авторов, в I обмен происходит в димерных ассоциациях

[Структурная схема: два димера $F_2Cl\cdots F\cdots ClF_2$ с мостиковыми F, связанные знаком ⟷]

которые образуются из-за наличия незаполненных d-орбит атома в молекулах типа F_3. К. А. Валиев

53702. **Спектры ядерного магнитного резонанса F^{19} в метил- и этилфторосиланах. Шнелл, Рохов** (The nuclear magnetic resonance spectra of F^{19} in methyl- and ethylfluorosilanes. Schnell Erhard, Rochow Eugene G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4178 (англ.)

Измерялся хим. сдвиг магнитного резонанса ядер F^{19} в силанах типа $(CH_3)_xSiF_{4-x}$ и $(C_2H_5)_xSiF_{4-x}$в поле 9989 *гс*. Найдено при комнатной т-ре (первая цифра — x, вторая — сдвиг в *гц* по отношению к $(C_2H_5)_2$-SiF_2): 0, +800; метилсиланы 1, —300; 2, —500; 3, +300; этилсиланы 1, —80; 2, 0; 3, +1270. Немонотонное изменение сдвига при возрастании x говорит о том, что на сдвиг влияют в противоположных направлениях различные факторы, из которых наиболее вероятными являются индуктивный эффект и образование π-связей. Л. Шекун

53703. **Применение спектров ядерного магнитного резонанса к исследованию строения изомерных галогенидов кремния. Гудман, Силверстейн, Шулери** (Application of nuclear magnetic resonance spectra in structure determination of isomeric silicon halides. Goodman Leon, Silverstein Robert M., Shoolery James N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4493 (англ.)

Исследованы спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) продуктов присоединения метилдихлорсилана к мономерным винильным и аллильным соединениям на Pt катализаторе. На основании полученных данных авторы делают вывод, что исследованный процесс протекает следующим образом: CH_2—$-Si(Cl_2)H$ + $CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}Si(Cl_2)$-$CH_2{-}CH_2{-}O{-}CO{-}CH_3$ (1) и $CH_3{-}Si(Cl_2)H + CH_2{=}$ $={CH{-}CO{-}OCH_3} \rightarrow CH_3{-}Si(Cl_2)CH(CH_3)CO{-}OCH_3$ (2). Спектр ЯМР для (1) имеет 2 триплета, обусловленных спин-спиновым взаимодействием метиленовых групп, в (2) обнаружены дублет и квадруплет, обусловленные взаимодействием протонов в группе $>CHCH_3$. Результаты согласуются с ионным механизмом, при котором катализатор вызывает поляризацию силана $CH_3SiCl_2{+}^{\delta}...H{-}^{\delta}$. М. Полтева

53704. Аномальное спин-спиновое расщепление в спектрах ядерного магнитного резонанса циклобутенов. Шартс, Робертс (Anomalous spin-spin splitting in nuclear magnetic resonance spectra of cyclobutenes. Sharts Clay M., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1008 (англ.)

На примере $R-C=CX-CZ_2-CY_1Y_2$ (I) (R—фенил, 1-циклогексенил) показано, что предположения о монотонном уменьшении константы спин-спиновой связи A_{ij} ядер i и j с увеличением числа хим. связей, отделяющих ядра i, j, может быть несправедливо. Найдено $A_{XY} = 8-12$ *гц*, тогда как $A_{XZ} < 1-2$ *гц* ($X = H$, $Z = F$, $Y_1Y_2 = F$), хотя ядра X и Y разделены четырьмя связями, а ядра X и Z — лишь тремя. К. В.

53705. Наблюдение термической изомеризации с помощью ядерного магнитного резонанса. Уиттакер, Мур, Шулери, Джонс (Observation of thermal isomerization by N-M-R spectroscopy. Whittaker A. Greenville, Moore Donald W., Shoolery James N., Jones Robert), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 366—367 (англ.)

Исследовалась р-ция

```
N ———— N – H         I       N ———— N – C2H5
‖       |                 ⇄   ‖       |            II
N – N – C – NH – C2N5         N – N = C – NH2
```

Сначала был снят спектр протонного резонаса р-ра I в D_2O (частота 30 *Мгц*); спектр состоит из триплета CH_3, квартета CH_2 (структура за счет спин-спиновых взаимодействий) и одиночного пика H. Затем р-р помещался в запаянную трубку и выдерживался при 160°. Через 30 мин. после начала нагревания на спектр I начинает накладываться спектр **II**. В спектре **II** по сравнению с I пик CH_2 смещен на ~ 20 *гц* **в сторону** слабых полей, что указывает на более сильное оттягивание электронов кольцом. Пик CH_3 сдвинут на 6 *гц* за счет «утечки» электронов через группу CH_2. Положение пика H зависит от т-ры и от р-рителя и определяется, по-видимому, характером обмена. После охлаждения образца спектр приобретает первоначальный вид. Л. Шекун

53706. Спектры ядерного магнитного резонанса N^{14}, структура молекул и обменные реакции в системе $N_2O_5 - NO_2^+ - NO_3^- + H_2O$. Огг, Рей (Nuclear magnetic N^{14} resonance spectra, molecular structures, and exchange reactions in the system. $N_2O_5 - N_2^+ - NO_3^- - H_2O$. Ogg Richard A., Jr, Ray James D.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1285—1286 (англ.)

На частоте 3 *Мгц* измерены резонансные поля для магнитного резонанса на ядрах N^{14}, находящихся в различном окружении: 1) в ионе NO_2^+ (р-р 100% азотной к-ты в дымящей H_2SO_4) 2) в N_2O_5, растворенноом в CCl_4; 3) в HNO_3 (100%-ная к-та); 4) в NO_3^- (водн. р-р нитрата аммония); 5) в р-ре N_2O_5 в HNO_3. В случае 1) наблюдена лишь одна линия, что подтверждает симметричность молекулы N_2O_5 (ядра N в эквивалентных положениях). В случае 5) молекулы N_2O_5 полностью диссоциируют на ионы NO_2^+ и NO_3^-. Поэтому в р-ре одновременно присутствуют NO_2^+, NO_3^-, HNO_3, имеющие различное хим. смещение для ядра N^{14}. Но на опыте наблюдена лишь одна линия, положение которой совпадает со средним от положений линий трех указанных частиц при отдельных измерениях. Этот факт объясняется наличием очень быстрого хим. обмена между NO_2^+, NO_3^- и HNO_3. Резонансная линия в NO_2^+ в 1) значительно шире, чем в других случаях. Такая же широкая линия возникает в ионе N_3^-, имеющем линейную структуру. Отсюда делается вывод, что в р-ре 1) присутствуют не ионы $H_2NO_3^+$, имеющие тригональную структуру, а линейный ион NO_2^+. К. Валиев

53707. Протонный магнитный резонанс и кето-енольное равновесие в ацетилацетоне. Бхар (Proton magnetic resonance in acetylacetone and its keto-enol equilibrium. Bhar B. N.), Arkiv. kemi, 1956, **10**, № 3, 223—225 (англ.)

Кето-форма ацетилацетона (I) содержит протоны в группах CH_3 и CH_2, а енольная форма — в группах CH_3, CH и OH. Поэтому спектр протонного резонанса кето-формы отличается от спектра енола. Это дает возможность оценить относительное содержание обеих форм. Автор снял спектр I при 25°. При возрастании поля линии появляются в следующем порядке: OH, CH, CH_2, затем интенсивная общая линия метильных групп. Из сравнения площадей под линиями OH и CH_2 найдено, что относительное содержание кето-формы составляет 25%, в согласии с результатами титрования. Л. Шекун

53708. Ядерные квадрупольные взаимодействия в двух солях Туттона. Кидл, Проктор (Nuclear quadrupole interactions in two Tutton's salts. Kiddle R. F., Proctor W. G.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 4, 932—936 (англ.)

Изучена тонкая структура линий ядерного магнитного резонанса на ядрах Rb^{87} и Cs^{132} в двух изоморфных солях Туттона, $Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cs_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, обусловленная электрич. квадрупольным взаимодействием. Определены константы квадрупольного взаимодействия ядер Rb^{87} $|eQq/h| = 3141 \pm 35$ ***Мгц*** **и параметр асимметрии** $\eta = 0{,}47 \pm 0{,}01$. При $Q = 0{,}15 \pm \pm 0{,}01$ *барн* для ядра $Rb^{87}q = 2{,}9 \cdot 10^{17}$ эл-ст. ед. На ядрах Cs^{133} ($I = {}^7/_2$) наблюдены 7 линий, но константы взаимодействия определить не удалось. Найдено $q(Cs)/q(Rb) = 2$. К. Валиев

53709. Замечание о вариационном вычислении магнитного экранирования ядер. Мак-Гарви (Comments on the variational calculation of nuclear magnetic sheilding. McGarvey Bruce R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 1, 221—222 (англ.)

В работе Хорнига и Хершфелдера (РЖХим, 1956, 9026), посвященной вычислению вариационным методом магнитного экранирования ядер в молекулах (σ), из-за неудачного выбора варьируемой функции получена расходящаяся ф-ла. Автор вычисляет σ с помощью исправленной вариационной функции. Вычисленные значения σ хорошо согласуются с измеренными. К. Валиев

53710. Магнитная спин-решеточная релаксация ядер в жидкостях. Гутовский, Уоснер (Nuclear magnetic spin-lattice relaxation in liquids. Gutowsky H. S., Woessner D. E.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 843—844 (англ.)

На частотах 20 и 26,5 *Мгц* измерены времена спин-решеточной релаксации протонов (T_{1H}) и ядер фтора (T_{1F}) в жидких CH_2FCl, $CHFCl_2$, CHF_2Cl, 1,3,5-$C_6H_3F_3$. Поскольку магнитные диполь-дипольные взаимодействия протонов и ядер фтора в этих молекулах приблизительно одинаковы, можно было бы ожидать равенства времен T_{1H} **и** T_{1F}. Однако измеренные значения T_{1H} больше T_{1F} в несколько (от 1,7 до 9) раз. Видимо, в релаксации ядер фтора основную роль играют не диполь-дипольные взаимодействия. Авторы предлагают механизм релаксации, возникающий из-за анизотропии хим. смещения σ на ядрах фтора: при движении молекул из-за анизотропии хим. смещения хаотически изменяются магнитные расщепления спина ядра, что вызывает релаксационные переходы. Для протонов хим. смещения малы и не дают заметного вклада в релаксацию. По методу Бломбергена и др. (Bloembergen и др., Phys. Rev., 1948, 73, 679) получена ф-ла для $T_{1\sigma}$: $1/T_{1\sigma} = (^2/_{15})\gamma^2 H_0^2 \cdot (\sigma zz' - \sigma xx')^2 \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2)$, $\sigma xx'$, $\sigma zz'$ — значения осевого тензора

хим. смещения. Здесь имеется квадратичная зависимость от поля H_0, тогда как релаксация через дипольные взаимодействия от поля не зависит. Опыты подтверждают это: значения T_{1F} для всех 4 в-в короче при частоте 26,5 *Мгц* по сравнению с значениями при 20 *Мгц*, а T_{1F} изменяется случайно. К. Валиев

53711. Анизотропное химическое экранирование и ядерная магнитная релаксация в жидкостях. Мак-Коннелл, Холм (Anisotropic chemical shielding and nuclear magnetic relaxation in liquids. McConnell H. M., Holm C. H.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1289 (англ.)

Предложен механизм спин-решеточной релаксации спинов ядер в жидкостях, учитывающий наличие анизотропии хим. смещения ядра σ. Получена ф-ла для ($T_{1\sigma}$ (T_1 — время релаксации). Опыты авторов подтверждают эту теорию: они обнаружили короткое $T_1 = 60$ сек. для ядер C^{13} в CS_2 и длинное в CCl_4, хотя в первом диполь-дипольные взаимодействия отсутствуют, а во втором имеются. Эти результаты легко объяснить, если заметить, что в CS_2 хим. смещение анизотропно, тогда как в CCl_4 оно изотропно. К. Валиев

53712. Дипольные моменты и молекулярная структура замещенных ацетамидов. Сундарараджан (The dipole moments and molecular structure of substituted acetamides. Soundarajan Sundaresa), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 2, 159—166 (англ.)

Измерены дипольные моменты (μ в *D*) в диоксане при 35° тиоацетамида (I) 4,77, хлорацетамида (II) 2,94 цианацетамида (III) 4,10. Полученные значения сопоставлены с векторными суммами для плоской молекулы в кетоформе. Моменты связей находились по методу Смита и др. (Smith и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2263). Для I $\mu_{выч}$ близок к $\mu_{опыт}$, в то время как при обычном способе подсчета $\mu_{изм} > \mu_{выч}$; автор объясняет это тем, что в методе Смита учитываются взаимодействия моментов связей. Вычисленный с моментами связей Смита $\mu_{выч}$ ацетамида (IV), также близок к $\mu_{опыт}$. Для II и III μ вычислялись как функция угла поворота группы CH_2X относительно конфигурации со связью CX в плоскости $CONH_2$ в *транс*-положении относительно C = O связи Из графич. зависимости $\mu_{выч}$ / Φ следует, что $\mu_{изм}$ II соответствует либо Φ 30°—70°, и $\mu_{изм}$ III—Φ 60°—90°, либо неограниченному разнообразию долей поворотных изомеров. Для I возможна либо смесь изомеров с Φ = 0° и Φ = 60°, или изомеры с Φ = 30°. Вычислены формальные заряды для атомов и групп, входящих в состав I, II, III, IV. Группы Cl и CN оттягивают электроны от амидной группы, вследствие чего ее заряд увеличивается от — 0,39 (в IV) до + 0,01 (в II) и до — 0,23 (в III). С. Барденштейн

53713. Диэлектрическая постоянная серной кислоты. Гиллеспи, Кол (The dielectric constant of sulphuric acid. Gillespie R. J., Cole R. H.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 10, 1325—1331 (англ.)

Измерена статич. диэлектрич. проницаемость 100%-ной H_2SO_4 на частотах 10^5—10^6 *гц*. Найдено ε = 101 при 25° и 122 при 8°. Т. Бирштейн

53714. О строении диэтиламмонийдиэтилдитиокарбамата. Исследование парахора. Бокил (On the constitution of diethylammonium diethyl dithiocarbamate. A parachor study. Bokil I., Miss), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, 6, № 2, 201—205 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 46072). С. Барденштейн

53715. Многократное упругое рассеяние в дифракции электронов на молекулах. Хёрни (Multiple elastic scattering in electron diffraction by molecules. Hoerni Jean A.), Phys. Rev., 1956, 102, № 6, 1530—1533 (англ.)

Для описания картины дифракции электронов на молекулах газа, содержащих тяжелые атомы, применяется псевдокинематич. теория, в которой используются точные значения амплитуд рассеяния от атомов, но приближения Борна сохраняются для выражения мол. интерференции пучков, рассеянных различными атомами. Показано, что полученый при этом поправочный член псевдокинематич. теории, который учитывает многократное рассеяние от различных атомов, мало зависит от угла рассеяния и поэтому им можно пренебречь. С. Котляр

53716. Тонкая структура перехода $J = 1 \leftarrow 0$ в метиловом спирте, обусловленная внутренним вращением. Нисикава (Fine structure of $I = 1 \leftarrow 0$ transition due to internal rotation in methyl alcohol. Nishikawa Tetsuji), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 7, 781—786 (англ.)

Для интерпретации тонкой структуры перехода $J = 1 \leftarrow 0$, $K = 0 \leftarrow 0$ в состояниях $n = 0,1, 2$ в CH_3OH (РЖХим, 1956, 9067 учтено возмущение, обусловленное асимметрией молекулы с внутренним вращением (РЖХим, 1957, 3517), и влияние центробежного возмущения (РЖХим, 1956, 9082). Расщепление, обусловленное асимметрией молекулы, в случае CH_3OH, $C^{13}H_3OH$ и CD_3OH менее 0,1 *Мгц* (опыт 4,59 *Мгц*), а у CH_3OD расщепление больше, но все же меньше наблюдаемого. Наблюдаемая тонкая структура у молекул с группой OH может быть описана при учете взаимодействия колебаний молекулы с крутильными колебаниями — (центробежное возмущение молекулы с внутренним вращением). В случае молекул с группой OD учитывались асимметрия и нежесткость молекул. Получено хорошее согласие с опытом, если принять высоту потенциального барьера $V_0 = 371 \pm 5$ *см*$^{-1}$. Найдены размеры молекулы CH_3OH: $d_{OH} = 0,953$, $d_{CO} = 1,427$, $d_{CH} = 1,096$A, $\angle$ HCH 109°4′, $\angle$ COH 108°24′; угол между осью CO и осью CH_3 3°18′. Т. Бирштейн

53717. Влияние давления на валентную частоту O — H бутанола в неполярных растворителях. Жозьен, Лакомб, Фьюсон (Effect of pressure on the O — H stretching frequency of butanol in nonpolar solvents. Josien Marie — Louise, Lascombe Jean, Fuson Nelson), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1291—1292 (англ.)

Авторы считают, что сдвиг полосы вал. кол. OH в ИК-спектре бутанола (I), наблюдавшийся ранее (РЖХим, 1956, 60821), подчиняется ур-нию Кирквуда — Бауера — Мага. Для р-ра I в 2,3-диметилбутане, принято, что соотношение $\Delta\nu'/\nu_0$ должно быть прямо пропорционально не квадрату относительной плотности р-рителя $(\varrho/\varrho_0)^2$, а функции плотности $B/(1 + B)$, вычисляемой из ур-ния $\Delta\nu'/\nu_0 = E/a^3)B/(1 + B)$. О. Ульянова

53718. О возможности межмолекулярного взаимодействия у фурилальдегида: рассмотрение с точки зрения термодинамики и спектров комбинационного рассеяния. Кьорболи, Манарези (Sulla possibilità di interazioni intermolecolari nell'aldeide furilica: considerazioni termodinamiche e Ramanspettroscopiche. Chiorboli Paolo, Manaresi Piero), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 11, 1103—1113 (итал.)

Для объяснения того факта, что отношение интенсивностей обоих компонентов дублета 1670—1690 *см*$^{-1}$ группы C=O спектра комб. расс. фурфурола (I) зависит от рода р-рителя и конц-ии I (Rolla, Chiorboli, Gazz. chim. ital., 1949, 79, 513), проведено сравнительное криоскопич. и спектроскопич. исследование р-ров I в бензоле. Расчет коэф. активности и энергии

межмолекулярного взаимодействия из криоскопич. данных показал, что в области конц-ий 0—0,02 *Мл* бензольные р-ры I ведут себя строго идеально, не обнаруживая ассоциации, и силы взаимодействия между молекулами I не превышают нормальных сил Ван-дер-Ваальса для полярных молекул. Исследование спектров комб. расс. показало, что отношение интенсивностей $I_{1670} : I_{1630}$ — линейная функция мол. доли I; так как при очень сильном разбавлении компонент 1670 $см^{-1}$ не имеет тенденции к исчезновению, авторы делают вывод, что последний не может быть обусловлен ассоциацией и что причину раздвоения частоты группы C = O следует искать в другом направлении. Приведены кривые спектров комб. расс. для I и его р-ров в бензоле при различных конц-иях.
А. Сергеев

53719. **Влияние высокого давления на спектры поглощения бензола и монозамещенных бензола в близкой ультрафиолетовой области. Робертсон, Бабб, Матсен** (Effects of high pressure on the near ultraviolet absorption spectra of benzene and monosubstituted benzenes. Robertson W. W., Babb S. E., Jr, Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 367—370 (англ.)

Исследована зависимость смещения спектра поглощения паров бензола от давления (среда — азот) вплоть до 550 *атм*. Показано, что полосы поглощения асимметрически расширяются и сдвигаются в длинноволновую сторону на 4 А при максим. давлении. Получены аналогичные зависимости для спектров поглощения р-ров бензола, толуола, хлорбензола, фенола и фторбензола в *н*-гексане для давл. до 5500 *атм*. Обнаружено, что в то время как сдвиг спектра р-ра при повышении давления до 5500 *атм* того же порядка, что и при переходе от газообразного к растворенному состоянию, расширение полос незначительно. Найдена линейная зависимость сдвига спектра поглощения от диэлектрич. постоянной сдавливаемой субстанции (пар или р-р). Полученные результаты подтверждают высказывавшееся предположение, что сдвиг спектра поглощения связан с изменением межмолекулярных взаимодействий. В. Броуде

53720. **Некоторые комплексы тетрагалоидопроизводных IV группы со спиртами в качестве растворителей для полиамидов. Форд, Маршалл** (Some group IV tetrahalide-alcohol complexes as solvents for polyamides. Ford R. A., Marshall H. S. B.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 101, 350—352 (англ.)

Получены комплексы $TiCl_4 \cdot 2CH_3OH$ и $SnCl_4 \cdot 2CH_3OH$, являющиеся р-рителями для найлона. Состав комплексов подтвержден их ИК- и УФ-спектрами. Частота OH спирта при образовании комплексов сильно смещается. Это объясняется тем, что при переходе электрона неподеленной пары OH к M, связь OH разрыхляется, а также образованием водородной связи с другой молекулой. Рассмотрение р-рителей для полиамидов показывает, что все они должны быть акцепторами электронов, способными к комплексообразованию с донорами электронов, причем донором является атом O амидной группы. У р-ров найлона в $TiCl_4 \cdot 2CH_3OH$ частота C = O амида смещена на 80 $см^{-1}$, а частота NH не меняется. Е. Шусторович

См. также: Вычисление волновых функций 53770. Взаимодействие электронов в твердых телах 53771. Ядерный магн. резонанс: применения в биохимии 17285Бх. Структура молекул: по рентгеновским данным 53735, 53741, 53742, 53744—53749, 53752, 53758, 53761—53766; по электронографич. данным 53768. Структура полиэфировгликоля 54588. Магнитные св-ва 53808—53819, 54622. Спектры высокополимеров 54583, 54584, 54586, 54587. Приборы для спектрометрии 54802—54805, 54808

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С. Хейнман*

53721. **Структурные соотношения между интерметаллическими соединениями. Блэк** (Structural relationships between intermetallic compounds. Black P. J.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 2, 172—179 (англ.; рез. франц., нем.)

На основе литературного материала дан анализ структур интерметаллич. соединений Al с переходными металлами от Mn до Ni. А. К.

53722. **О систематике кристаллических структур силикатов с высококонденсированными анионами. Либау** (Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen. Liebau Friedrich), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 1—2, 73—92 (нем.)

На основе новых кристаллохим. данных предложена систематика силикатов с бесконечными анионными группировками, по которой в структуре, прежде всего, следует выделять различные типы цепочек: одиночные, двойные, тройные и т. д. Для каждого из этих типов цепочечных силикатов выделяются аналоги среди силикатов со сдвоенными цепочками (ленточные силикаты), со слоями, собранными из таких цепочек (слоистые силикаты), и с пространственными постройками из них (каркасные силикаты). Для каждого из этих типов приводятся примеры. Указывается на зависимость между типом силикатного сочленения и величиной катиона. Рассмотрены основания для предположительного расположения силикатов, структура которых еще не известна, в группы предложенной системы. В. Франк-Каменецкий

53723. **Пространственно-временная симметрия кристаллов с учетом наличия молекулярных токов. Тавгер Б. А.**, Уч. зап. Калининградск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 2, 77—87

53724. **Об определении искажений кристаллической решетки по форме линий рентгенограмм. Кохендёрфер, Вольфштиг** (Über die Ermittelung von Gitterstörungen aus der Form des Röntgenlinien. Kochendörfer Albert, Wolfstieg Ulrich), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 83—96 (нем.)

Даны анализ и проверка метода определения дисперсности частиц и искажений кристаллич. решетки (Warren B. E., Averbach B. L., J. Appl. Phys., 1950, 21, 595), основанного на разложении в ряд Фурье кривой распределения интенсивности по ширине линии рентгенограммы. Повторен в упрощенной форме вывод основного соотношения для коэф. Фурье A_n. Приведены оценки погрешности в определении среднего размера частиц $\overline{L}$ и величины «микродеформации» (искажения) $\widetilde{e}_n$ и показано, что определение $\overline{L}$ и $\widetilde{e}_n$ с допустимой погрешностью возможно только в ограниченных пределах *n*. Этим объяснены противоречивые результаты применения метода разными исследователями (Eastabrook J. N., Wilson A. J. C. Proc. Phys. Soc., 1952, B65, 67, РЖХим, 1955. 25643; РЖФиз, 1957, 11851). Отмечается, что при малых *n* любая функция распределения микродеформаций $q_n(\widetilde{e}_n)$ переходит в гауссову и в связи с этим оказывается возможным по величине коэф. Фурье для одной только линии рентгенограммы определить $\overline{L}$ и $\widetilde{e}_n$, хотя и с пониженной точностью. Функции распределения обеих величин, однако, не могут быть найдены. Для полного определения всех величин (включая функции распределения) нужны значения коэф. Фурье минимум двух отражений разного порядка от одной системы кристаллографич. плоскостей. В качестве при-

мера определены все величины по данным линий (110) и (220) рентгенограммы порошка карбонила Fe. Найдено $\overline{L} = (4 \pm 2)\cdot 10^{-6}$ *см* и $\widetilde{e}_n = \widetilde{e} = (1,3 \pm 0,1)\%$ (величина $\widetilde{e}_n$ оказалась независящей от n). Функция распределения $q_n(l_n) = q(l)$ приближенно совпадала с кривой Коши, имеющей обрезанные края, причем $\widetilde{e}_{1/2} = 0,5\widetilde{e}$.

Б. Пинес

53725. **Попытка теоретической интерпретации аномального рассеяния рентгеновских лучей кристаллами. Эно** (Essai d'interprétation théorique de la diffusion anomale des rayons X par les cristaux. Heno Yvonne), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 12, 1599—1602 (франц.)

53726. **Уточнение кристаллической структуры методом наименьших квадратов с помощью электронной вычислительной машины. Лавин, Роллетт** (Crystal structure refinement by least-squares with the electrodata computer. Lavine L. R., Rollett J. S.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 269—273 (англ.)

53727. **Успехи в лабораторной рентгенографической технике. Муттер** (Fortschritte in der Labortechnik der Röntgenphotographie. Mutter Edwin), Röntgen- und Laboratoriumspraxis, 1957, **10**, № 1, 18—23 (нем.)

Обзор.

В. Г.

53728. **Интенсивность эмиссии характеристического рентгеновского излучения. Уэртингтон, Томлин** (The intensity of emission of characteristic X-radiation. Worthington C. R., Tomlin S. G.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 5, 401—412 (англ.)

53729. **Сцинтилляционная спектрометрия мягкого рентгеновского излучения. Кольб** (Szintillationsspektrometrie weicher Röntgenstrahlung. Kolb W.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 3, 53—54 (нем.)

53730. **Приготовление запаянных порошковых образцов для рентгеновского анализа. Ньюман** (The preparation of sealed powder specimens for X-ray analysis. Neumann B. S.), Clay Minerals Bull., 1956, **3**, N 15, 22—24. Discuss., 24—25 (англ.)

Описана методика приготовления порошковых образцов с контролируемым содержанием летучих компонентов (напр. при исследовании глин).

Резюме автора

53731. **Кристаллическая структура бария и европия при 293, 78 и 5° K. Барретт** (Crystal structure of barium and europium at 293, 78, and 5° K. Barrett C. S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1123—1124 (англ.)

Неустойчивость многих металлов и интерметаллич. фаз с объемноцентр. решеткой позволяла по аналогии предполагать наличие низкотемпературных превращений для Ba и Eu. Съемки образцов Ba и Eu в прецизионном дифрактометре, приспособленном для охлаждения до 5° K, показали отсутствие таких превращений для обоих металлов. Для Eu при 5° K a 4,551, для Ba a 5,000 A. Эти величины практически не отличаются от значений a при комнатной т-ре.

Е. Шугам

53732. **Структура ртути при низких температурах. Барретт** (The structure of mercury at low temperatures. Barrett C. S.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 58—60 (англ.)

Проведено металлографич. и рентгенографич. исследование Hg при низких т-рах. Установлено отсутствие фазовых превращений в интервале 206 — 5° K при атмосферном давлении, что не согласуется с предположениями Бриджмена (Bridgman. P. W., Phys. Rev., 1935, **48**, 893). Hg при 5° K имеет ромбоэдрич. структуру с a 2, 9863 A, α 70°44,6′, ρ (выч.) 14,492, а при 78° K a 2,9925 A, α 70° 44,6′ и ρ (выч.) 14,402.

А. Кацнельсон

53733. **Рентгенографическое исследование карбидной фазы патентированной стальной проволоки. Голубков В. М., Крицкая В. К.,** Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 461—464

См. РЖМет, 1956, 12814.

53734. **Рентгенографическое исследование коксов и углей (о структуре коксов в доменной печи). Зубко А. М., Спектор Е. З.,** Пробл. металловед. и физ. металлов, сб. 4, 1955, 77—86

См. РЖМет, 1956, 107.

53735. **Структура α-(V — Al). Браун** (The structure of α(V — Al). Brown P. J.), Acta chystallogr., 1957, **10**, № 2, 133—135 (англ.)

Рентгенографически исследованы (λMo-K_α, методы Лауэ, колебания, вращения, Вейссенберга) куб. кристаллы VAl_{10}, полученные электролитически и ранее отнесенные к составу VAl_{11} (РЖМет, 1956, 5620). Параметр решетки: a 14,492 A, ρ 2,79, $Z = 16$, ф. гр. $Fd3m$. Кристаллы изоструктуры $Mg_3Cr_2Al_{18}$ (РЖХим, 1956, 9097), причем положение 8(b) $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ в структуре VAl_{10} остается незанятым. Положение атомов определено по проекциям F(эксп.) и (F(эксп.) — F(выч.)) вдоль [110]. Фактор $R = 11\%$. Атомы V находятся в почти правильных икосаэдрах из $6Al_{(1)}$ и $6Al_{(2)}$ Расстояние $V - Al_{(2)}$ значительно короче, чем сумма радиусов V и Al (2,57 вместо 2,77 A). Среднее расстояние между атомами Al, находящимися в контакте с V, равно 2,80 A. Отмечен в качестве особенности структуры большой средний атомный объем, равный 17 A^3 на атом, против 15,1 для Co_2Al_9, 15,5 для $MnAl_6$ и 16,4 для чистого Al.

Э. Юхно

53736. **Сверхструктура высокотемпературной γ-фазы в системе медь — олово. Хендус, Кнёдлер** (Die Überstruktur der γ-Hochtemperaturphase im System Kupfer — Zinn. Hendus H., Knödler H.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 12, 1036 (нем.)

Рентгенографически (метод порошка, λCu) исследована кристаллич. структура высокотемпературной γ-фазы в системе Cu — Sn (при 700° от 16,2 до 25,5 ат.% Sn). Исследованы 15 образцов сплавов в области 11,81—25,00 ат.% Sn (съемка при 700°). Параметры решетки при 700° изменяются от a_0 3,018 A для образцов с 13,9 ат.% Sn (β-фаза) до a_0 3,058 A для образцов с 25 ат.% Sn. Появляющиеся при 15 ат.% Sn сверхструктурные линии, интенсивность которых максимальна при 25 ат.% Sn, приписаны появлению упорядоченной фазы Cu_3Sn с $a = 2a_0 = 6,116$ A и структурой, аналогичной Fe_3Al.

Л. Школьникова

53737. **Рентгенографические исследования искажений и сил связи в кристаллической решетке сплава α-твердого раствора алюминия с магнием. Носкова Н. И., Павлов В. А., Юников Б. А.,** Физ. металлов и металловедение, 1956, **3**, № 3, 557—560

Изучены искажения II и III рода, размеры блоков и характеристич. т-ра в Al и его сплавах с Mg (0,12 и 1,04% Mg). Применены методы, описанные ранее (РЖХим, 1956, 35086). Съемка проводилась на излучении Cu-K_α и Mo-K_α, измерялась интенсивность и ширина рефлексов 200 и 224. Установлено, что напряжения II и III рода и статич. искажения решетки растут линейно с повышением конц-ии Mg. Размеры блоков мозаики при этом остаются практически неизменными. Характеристич. т-ра в пределах ошибок измерений не зависит от состава сплава и не меняется при пластич. деформации.

А. Кацнельсон

53738. **Структура зон Гинье — Престона. II. Естественное старение сплава Al-Cu при комнатной температуре. Томан** (The strycture of Guinier — Preston zones. II. The room-temperature ageing of the Al-Cu alloy. Toman Karel), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 187—190 (англ.)

Экспериментально определены коэф. в выражении для интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей зонами Гинье — Престона (Г. — П.) (часть I, РЖХим, 1957, 22047) у естественно состаренного (после закалки от 520°) монокристалла сплава Al-Cu по данным об интенсивности диффузного рассеяния вдоль «стержня» (00l) в обратном пространстве. В результате расчетов выяснено: 1. Зоны Г. — П. состоят не из одной, а из нескольких атомных плоскостей, в которых конц-ия Cu спадает в обоих направлениях от центральной плоскости весьма быстро (от 98 ат.% в центре до 17 ат.% в 5-й плоскости). 2. Атомные плоскости обнаруживают смещения, хотя и не достигающие ожидаемых в связи с отличиями в атомных радиусах Cu и Al; последнее обусловлено деформациями, связанными с когерентностью зон относительно матрицы Al. Б. Пинес

53739. Размеры внедряющихся атомов в твердых растворах металлов с плотной упаковкой. Мун (The size of interstitial solute atoms in close-packed metals. Moon Kenneth A.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 1, 71—76 (англ.)

Предложен метод определения размеров атомов (X), внедряющихся при образовании твердых р-ров в октаэдрич. пустоты металлов (M), по рентгенографич. данным о расширении решетки. Этим методом найдены величины (A) длин связей M — X для 8 твердых р-ров. Сравнение этих величин с рассчитанными (A′) по ф-ле Паулинга (Pauling L., Proc. Roy. Soc., 1949, **A 196**, 343) показывает, что атомы X образуют с атомами M ковалентные (или металлич.) связи. Большие отклонения значений A от A′ в ряде случаев объяснены переносом электронов от решетки M к связям M — X. Э. Гилинская

53740. Структура минералов сульфида цинка. Смит (Structure of zinc sulphide minerals. Smith F. G.), Amer. Mineralogist, 1955 **40**, № 7-8, 658—675 (англ.)

Рассмотрены топологич. соотношения между куб. и гексагон. структурами с тетраэдрич. связями, выражающиеся в упорядоченном и неупорядоченном прорастании структур обоих типов. Предложен приближенный метод определения соотношения между куб. и гексагон. слоями в смешанных политипных структурах из измеренных значений интегральных интенсивностей двух рефлексов с малыми углами θ. Применение этого метода к ZnS-минералам указывает на наличие малого переменного кол-ва гексагон. упаковки в сфарелите и большого и также различного кол-ва куб. упаковки в вюрците. Не найдены образцы, в которых осуществлялась бы только гексагон. упаковка (2H-структура). Э. Гилинская

53741. Кристаллические структуры трифторидов железа, кобальта, рутения, родия, палладия и иридия. Хепуэрт, Джэк, Пикок, Уэстленд (The crystal structures of the trifluorides of iron, cobalt, ruthenium, rhodium, palladium and iridium. Hepworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J.), Acta crystallogr, 1957, **10**, № 1, 63—69 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка) исследованы FeF_3 (I), CoF_3 (II), RuF_3 (III), RhF_3 (IV), PdF_3 (V) и IrF_3 (VI), кристаллизующиеся в ромбоэдрич. сингонии, ф. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 2$. Атомы расположены в частных положениях: $2M$ (000, ½½½); 6F ± (x, ½ — x, ¼); ± (½ — x, ¼, x); ± (¼, x, ½ — x). Для IV, V и VI $x = -0{,}083 \pm 0{,}003$. Атомы образуют плотную гексагон. упаковку. Для III, II и I $x = -0{,}100 \pm 0{,}005$; $-0{,}15 \pm \pm 0{,}01$; $-0{,}164 \pm 0{,}003$ соответственно. В кристаллах этих соединений упаковка атомов F отклоняется от плотной гексагон. Степень отклонения зависит от величины параметра x. Атом металла окружен 6 атомами F на расстояниях от 1,89 (II) до 2,04A (V). Эти октаэдры имеют общие вершины. В структурах с плотной гексагон. упаковкой каждый атом F окружен шестью атомами F в той же плоскости (расстояния F — F 2,81—2,89) и шестью атомами F в прилежащих плоскостях (3 снизу и 3 сверху; расстояния F — F 2,79—2,89). В структурах I, II и III атом F имеет четырех соседей в той же плоскости (расстояния F — F 2,66—2,80) и четырех — в прилежащих плоскостях (2 атома снизу и 2 сверху, расстояния 2,72—2,81 A). Межатомные расстояния M — F ближе к сумме ковалентных радиусов, чем к сумме ионных. Для III и VI замечено, что параметры решетки зависят от способа получения в-ва. Е. Шугам

53742. К вопросу о кристаллических структурах сульфидов титана. Хан, Хардер (Zur Kristallstruktur der Titansulfide. Hahn Harry, Harder Bernhard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956 (1957), 288, № 5-6, 241—256 (нем.)

Рентгенографически (методы порошка, вращения и Шибольда — Саутера) определена структура высокотемпературной модификации (I) TiS и фазы Ti_3S_4 и параметры решетки TiS_3. Положение атомов определялось методом проб. Параметры решетки I: в гексагон. установке a $3{,}41_0$, c 26_4 кX, $Z = 9$; ρ $4{,}0_5$. ф. гр. $R\bar{3}m$. I является сверхструктурой низкотемпературной модификации (II) TiS, кристаллизующейся в типе NiAs. Кратчайшие расстояния Ti—S 2,32, Ti—Ti 3,17 кX. II при 1000° переходит в I; обратного перехода не наблюдается. Параметры решетки Ti_3S_4: a $3{,}42_4$, c $11{,}4_2$ кX; ρ $3{,}7_5$; — = 1, ф. гр. $C6/mmc$. Положение атомов: $2S_{(1)}$ в (a) 000; $2S_{(2)}$ в (d) ⅓ ⅔, ¾; 3 Ti статистически в 4 (f) ⅓ ⅔ z, $z = 0{,}115$. Расстояние Ti — S 2,36 кX. Структура изотопна с TiP и TiAs. Она также является сверхструктурой типа NiAs. Вместо имеющегося до сих пор в литературе обозначения Ti_2S_3 для этой фазы авторы предлагают называть ее Ti_3S_4-фазой. Кристаллы TiS_3 получены нагреванием Ti и S в отношении 1 : 4 в вакууме при т-ре 600°. Параметры решетки: a $4{,}9_8$, b $3{,}3_7$, c 17_6 кX, β 97,5°, ρ 3,21, $Z = 4$, возможные ф. гр. $P2_1$ и $P2_1/m$. Э. Юхно

53743. Превращение фазы TiO. Ван-Чжи-чжун, Грант (Transformation of the TiO phase. Wang Chih-Chung, Grant Nicholas J.), J. Metals, **1956, 8, № 2, Sec. 2, 184—185** (англ.)

Рентгенограммы порошков показывают, что при отжиге образца TiO (структура NaCl) при 900° в течение 70 час. возникает новая фаза, имеющая сложную структуру с низкой симметрией. Превращение обратимо: отжиг при 950° или выше восстанавливает структуру типа NaCl. Существование новой фазы не обнаруживается металлографич. наблюдениями, а также измерениями плотности и твердости. Плотность TiO до и после превращения 4,93. Ю. Т.

53744. Дицинкгексаборат $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$. Путнинь Я. К., Иевиньш А. Ф. Уч. зап. Латв. ун-та, 1956, 9, 41—47

Исследованы кристаллы $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, полученные в результате двойного обмена $ZnSO_4$ и $Na_2B_4O_7$ в присутствии небольшого кол-ва H_3BO_3. При обезвоживании в-во теряет сначала 6 молекул (при 125—200°) H_2O, а затем медленно отделяется более прочно связанная 7-я молекула. На дифференциальной термограмме обнаружены 2 эндотермич. минимума при 166—209° и 328—339°, связанные с потерей H_2O, затем в интервале т-р 569—639° 2 слабых экзотермич. эффекта боратовой перегруппировки; при 825—853° появляется значительный эндотермич. эффект, характерный для боратов Zn, и яркий эндотермич. эффект, отвечающий процессу плавления при 933—978°. Проведено гониометрич. исследование кристаллов. Методом вращения монокристалла определены параметры решетки a 10,10, b 8,95, c 7,55 A, $Z = 2$. В. Глазков

53745. Исследование параметров решетки гранатов. Берто, Форра (Étude des paramètres des grenats. Bertaut Félix, Forrat Francis), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 96—99 (франц.)

Исследованы параметры решетки ферримагнитных гранатов (РЖХим, 1956, 77361; 1957, 36959) состава $A_3Fe_5O_{12}$ (I), где A — редкие земли и Y. Установлено, что в соответствии с лантанидным сжатием в ряду I линейно сокращается параметр решетки. Аналогичное явление имеет место и при замещении Fe на Ga и Al, а также у обычных силикатных гранатов $A_3B_2Si_3O_{12}$ (II), где A — Mg, Fe, Mn, Ca; B — Al, Fe. Выведены ф-лы, связывающие параметры решетки I и II с ионными радиусами строящих их катионов: для I $a = 9{,}223 + 3{,}69\ r\ (B) + 1{,}683\ r\ (A)$, где B — Fe, Ga, Al; для II $a = 9{,}223 + 1{,}407\ r\ (A) + 1{,}964\ r\ (B)$.

В. Франк-Каменецкий

53746. Структура и ферримагнетизм иттриевых и редкоземельно-железистых гранатов. Геллер, Джиллео (Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets. Geller S., Gilleo M. A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 239 (англ.)

Синтезированы новые материалы, обладающие ферримагнитными свойствами. Установлено, что спонтанный магнетизм наблюдается в соединениях со структурой типа перовскита $A^{3+}B^{3+}O_3$, когда магнитные ионы занимают различные кристаллографич. позиции. При взаимодействии Ga_2O_3 и Y_2O_3, Sm_2O_3 и Gd_2O_3 получены новые фазы с гранатоподобной структурой. Замещение Ga^{3+} на Fe^{3+} в пределах этого структурного типа приводит к усилению ферримагнетизма. Спрессовыванием смеси $3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3$ при 1400° в течение 4 час. получено сильно магнитное соединение $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ со структурой гранатов. По рентгенограммам от монокристаллов наиболее вероятной для Y, Fe-граната признана **ф. гр.** *Ia3d*.

Г. Сидоренко

53747. Структура титаната кадмия и танталата натрия. Кей, Майлс (The structure of cadmium titanate and sodium tantalate. Kay H. F., Miles J. L.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 213—218 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллов $CdTiO_3$ (I) и $NaTaO_3$ (II), выращенных из р-ра. Параметры решетки: I *a* 5,348, *b* 7,615, *c* 5,417 A; II 5,4941, 7,7508, 5,5130 A, *Z* = 4, ф. гр. $Pc2_1n$. Кристаллы обоих соединений имеют искаженную структуру типа перовскита. Смещения атомов от идеальных положений определены методом проб при использовании сверхструктурных рефлексов.

Э. Юхно

53748. Структура и свойства $CaTiO_3$. Кей, Бейли (Structure and properties of $CaTiO_3$. Kay H. F., Bailey P. C.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 219—226 (англ.)

Установлено, что структура $CaTiO_3$ относится к типу перовскита. Параметры ромбич. решетки: *a* 5,3670, *b* 7,6438, *c* 5,4439 A, *Z* = 4, ф. гр. *Pcmn*. Координаты атомов определены методом проб при использовании главным образом сверхструктурных рефлексов. Группа TiO_6 представляет собой почти правильный октаэдр, немного повернутый и наклоненный по отношению к оси *y*. Синтезированные кристаллы $CaTiO_6$ проявляют свойства, идентичные свойствам большинства природных образцов перовскита. Подтверждены как рентгенографич., так и оптич. методами 2 способа двойникования, установленные ранее на основании оптич. исследования (Bowman H. L., Mineral. Mag., 1908, **15**, 156). С повышением т-ры в пределах от —200° до 900° параметры решетки постепенно изменяются в сторону более высокой симметрии, но тем не менее в-во при 900° остается ромбическим.

Э. Юхно

53749. Структура $NiWO_4$. Килинг (The structure of $NiWO_4$. Keeling Rolland O., Jr), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 209—213 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллов $NiWO_4$, полученных из расплава смеси Na_2WO_4, $NiCl_2$ и NaCl, взятых в отношении 1 : 2 : 2. Параметры решетки: *a* 4,60, *b* 5,66, *c* 4,91 A, β 90°5′, *Z* = 2, ф. гр. *P2/c*. Положение атомов O определено построением разностных проекций $F_{изм} - F_{(Ni,W)}$ **вдоль** (001) **и** (100) **с использованием** координат металлич. атомов в структуре $MgWO_4$ (Broch E. K., Skr. norske Vidensk Akad. Mat. Nat. Klasse, 1929, № 8). При уточнении координат применялись индивидуальные температурные факторы для Ni и W (для Ni анизотропный). Фактор сходимости *R* = 0,091 и 0,110 для *F*(*hk*0) и *F*(0*kl*) соответственно. В основе структуры лежит искаженная гексагон. плотнейшая упаковка атомов O, в которой половина октаэдрич. пустот занята атомами Ni и W. Одинаковые октаэдры соединяются ребрами, разноименные — вершинами. Эта структура отличается от структуры, предложенной ранее (Strukturbericht, 1928—32, **2**, 85), главным образом октаэдрич., (а не тетраэдрич.) координацией атомов O вокруг W. Расстояния Ni — O 2,02—2,13 A, W — O 1,79—2,19 A. Средние расстояния O — O 2,94 A в октаэдре NiO_6 и 2,82 A в октаэдре WO_6. Атомы Ni и W смещены из центров октаэдров на 0,13 и 0,30 A соответственно.

Э. Юхно

53750. Отражающие свойства плоскостей 211 в кальците. Нурдлинг (Reflection properties of the 211 planes in calcite. Nordling Carl), Arkiv fys., 1956, **11**, № 1, 79—85 (англ.)

53751. Рентгеновские волновые поля в больших кристаллах кальцита и воздействие деформации. Борман, Хильдебрандт (Röntgen-Wellenfelder in großen Kalkspatkristallen und die Wirkung einer Deformation. Borrmann G., Hildebrandt G.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 7, 585—587 (нем.)

53752. Кристаллическая структура арсенометана. Бернс, Вазер (The crystal structure of arsenomethane. Burns John H., Waser Jürg), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 859—864 (англ.)

Проведено полное структурное (низкотемпературная рентгеносъемка) исследование желтой модификации (т. пл. 12°) арсенометана. Параметры решетки: *a* 8,89, *b* 12,54, *c* 11,55 A, β 101°46′, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/n$. Структура определена методом Паттерсона — Харкера и проекций электронной плотности и уточнена методом наименьших квадратов. Учитывалась температурная **поправка:** $B_{As} = 2{,}64$, $B_C = 3{,}62$. Структура состоит из отдельных молекул, представляющих собой 5-членные изогнутые кольца из атомов As, к каждому из которых присоединена группа CH_3. Средние межатомные расстояния равны: As — As 1,428, As — C 1,95 A. Отклонение от средних значений составляют ±0,01 и ± 0,03 соответственно. Среднее значение углов: $\angle$ CAsAs $\sim$ 97°, $\angle$ AsAsAs $\sim$ 102°. Кристаллы желтой формы медленно переходят в красную форму. Механизм превращения, вероятно, можно представить как разрыв одной связи в 5-членном кольце и образование новых связей по месту разрыва с другими молекулами или в бесконечные цепи, или в 10-членные кольца.

Е. Шугам

53753. Фенакит из месторождения Батыстау (Центральный Казахстан). Смольянинова Н. Н., Молева В. А., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 749—752

Дано морфологич. описание кристаллов фенакита, обнаруженных в одном из кварцево-полевошпатовых тел пегматоидного типа, залегающих в лейкократовых гранитах.

Э. Гилинская

53754. Соотношения между кордиеритом и индиалитом. Миясиро (Cordierite-indialite relations. Miyashiro Akiho), Amer.J.Sci., 1957, 255, №1, 43-62 (англ.)

При изучении образцов из гранитных пегматитов Сугама, провинции Хукусама, установлен их промежуточный характер между индиалитом (I) и кордиеритом (II). I изоструктурен с бериллом, структура II получается легким искажением берилловой. Это приводит к большому сходству их рентгенограмм. Диагностич. различия наблюдаются лишь в интервале значений 2 θ 29—30° на Cu-излучении, где один сильный пик I при переходе к II расщепляется на 3, 4 или 5 рефлексов. Установлено, что расстояние между этими рефлексами увеличивается с увеличением искажения структуры I. Дана ф-ла зависимости расстояний от степени искаженности структуры Δ. Искажения рассматриваются как результат неупорядоченности — упорядоченности в расположении в структуре изоморфно замещающих друг друга атомов Si и Al: полная разупорядоченность замещений дает гексагон. структуру I, упорядочение ведет к переходу в псевдогексагон. II. Существуют все промежуточные ступени перехода. Установлены определенные соотношения между степенью искаженности и оптич. свойствами минерала. Даны графики зависимости $2V = f(\Delta)$ и $\beta = f(Mg/Fe)$. Синтетич. образцы подтверждают непрерывность перехода. При нагревании до высоких т-р II непрерывно переходит в I, при этом изменяются $2V$ и показатели преломления. При низких т-рах стабилен II, при высоких — I. Предложена новая классификация минералов кордиерит-индиалитовой серии, учитывающая степень искаженности кристаллич. структуры минерала. Г. Сидоренко

53755. Кристаллическая структура хлоритоида. Гаррисон, Бриндли (The crystal structure of chloritoid. Harrison F. W., Brindley G. W.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 1, 77—82 (англ.)

Кристаллическая структура хлоритоида (I) из Пойнт де Шатс, Иль де Груа, Морбихан, Франция (Брит. музей, № 1908, 362), встреченного в виде желтоватых пластинчатых монокристаллов, определена при помощи двумерных синтезов Паттерсона и Фурье. Использовано излучение Cu-K_α и Mo-K_α. Параметры решетки: a 9,52, b 5,47, c 18,19, β 101°39′, ф. гр. $C2/c$. Детально рассмотрены особенности выведенной структуры (характер тетраэдров SiO_4, бруссидового и корундоподобного слоя и пр.). Предложена следующая идеализированная ф-ла I: $[(Fe^{2+}, Mg)_2Al](OH)_4Al_3[O_2(SiO_4)_2]$. При сравнении I со слоистыми силикатами аналогичного состава (биотит, бавалит) выявляется увеличение параметров a и b, что связано с заменой у последних непрерывного кремнекислородного слоя (Si_4O_{10}) изолированными тетраэдрами (SiO_4). Сокращение параметра вдоль оси c связывается с отсутствием межслоевых щелочей, которые заменены здесь октаэдрич. катионами. Отсутствие совершенной спайности и повышенная твердость хлоритоида объясняется тем, что в отличие от слюд, где талькоподобные пакеты связаны слабыми электростатич. связями ионов K^+, здесь аналогичные пакеты связаны прочно друг с другом корундоподобными слоями. В. Франк-Каменецкий

53756. Оптические аномалии в арфедсоните из Гренландии. Сахама (Optical anomalies in arfedsonite from Greenland. Sahama Th. G.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 5-6, 509—512 (англ.)

Многие щел. амфиболы не показывают полного погасания в скрещенных николях даже при монохроматич. освещении. Для исследования этого явления кристаллохимически изучен образец гренландского арфедсонита следующего состава (в %) SiO_2 46,61, Al_2O_3 4,02, Fe_2O_3 9,92, FeO 25,79, MnO 0,00, MgO 0,25, CaO 2,06, Na_2O 6,58, K_2O 2,89, TiO_2 0,48, H_2O 1,24. Показатели преломления, определенные с точностью до ± 0,003, равны: n_p 1,696, n_m 1,700, n_g 1,705. Направление максим. поглощения света параллельно оси c и совпадает с направлением n_p, что необычно для минералов данного типа. Величины пропускания света различной длины волны по направлениям, параллельным осям индикатриссы, приведены в таблице, причем за 10,00 принято значение для $\lambda = 700$ $m\mu$ в направлении, параллельном n_m. Табулированы также значения пропускания монохроматич. света через скрещенные николи в направлении, параллельном оси c. Рентгеновское исследование показало, что испытуемый образец представляет собой смесь двух амфиболов с незначительно различающимися размерами элементарных ячеек. При нагревании образец становится гомогенным. С. Бацанов

53757. О некоторых бинарных системах, содержащих UF_3. Д'Ай, Мартин (Notes on some binary systems containing uranium trifluoride. D'Eye R. W. M., Martin F. S.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/M 292, 4 pp.) (англ.)

Рентгенографически (λCu-K_α) изучены системы UF_3 (I) — NaF (III), I — $BaCl_2$ (IV), I — BaF_2 (V), I — SrF_2 (VI) и I — UP_4 (II). Образцы приготовлялись нагреванием соответствующей смеси при 1200° в атмосфере Ar в течение 30 мин. Для повышения точности промера пленки на ней предварительно отпечатывалась 0,1-*мм* шкала. В системе I—III не обнаружено твердых р-ров (ТР), при всех составах присутствовали 2 фазы: I и Na_2UF_5 (VII) — от 100 до 33,3 мол. %, III и VII — от 33,3 до 0 мол. % I. Несмотря на близость радиусов U^{3+} и La^{3+}, эта система не обнаруживает сходства с системой LaF_3 — III. Параметры решетки VII: куб. объемноцентр., a 7,526 кX, $Z = 4$, ρ (выч.) 5,87. В системе I—IV смешиваемость наблюдалась лишь в расплаве, фазовая диаграмма имеет эвтектич. точку в отличие от системы I—V, где отмечалось наличие ТР и на диаграмме имелась перитектич. точка при ~ 1400°; при добавлении I т-ра плавления IV снижается, а V повышается. Система I—VI, очевидно, аналогична I—V. I образует ТР, содержащий до 20 мол.% V, а V образует ТР, содержащий до 50 мол.% I; VI образует ТР, содержащий не менее 33 мол.% I, II в I не растворяется, однако возможно растворение небольшого кол-ва I во II. П. Зоркий

53758. Структура $BaBOF_3$. Чакрабурти (The structure of $BaBOF_3$. Chackraburtty D. M.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 3, 199—200 (англ.)

Методом Липсона (Lipson H., Acta crystallogr., 1949, 2, 43) определены по порошкограмме параметры ромбич. решетки $BaBOF_3$: a 8,78, b 5,41, c 7,16 A, ρ (эксп.) 4,25, $Z = 4$, ф. гр. $Pnma$. Координаты атомов определены из подобия на основе аналогии со структурами $BaSO_4$. Межатомные расстояния (в A): B—$F_{(1)}$ 1,43; B—$F_{(2)}$ 1,434; B—O 1,435; Ba—O 2,86; Ba—$F_{(1)}$ и Ba—$F_{(2)}$ 2,84. Атом B окружен 3 атомами F (1 F_1 и 2 F_2) и одним атомом O с образованием почти правильного тетраэдра с углами 110° ± 15°. В. Глазков

53759. Бариевые соли теллуропентатионовой кислоты. Фосс, Хьюмсланн (Barium salts of telluropentathionic acid. Foss Olav, Tjomsland Olav), Acta chem. scand., 1956, 10, № 3, 416—420 (англ.)

Рентгенографически (методы колебаний и Вейссенберга λ Cr) исследованы $BaTe(S_2O_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $BaTe(S_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$. Монокл. кристаллы тригидрата (I) получены из водн. р-ра. Трикл. форма дигидрата (II) получена из водн. р-ра метанола, а монокл. (III)—из водн. р-ра ацетона. Параметры решетки: I a 11,16, b 5,24, c 21,30, A, β 107°, ρ (изм.) 3,0, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/c$; II a 4,99, b 10,57, c 12,38 A, α 106°, β 101,5°, γ 90°, ρ (изм.) 2,84, $Z = 2$, ф. гр. $P\bar{1}$; III a 4,99, b 10,59, c 23,61 A, β 98°,

ρ (изм.) 2,80, $Z = 4$, ф. гр. $A2/m$. Установлено, что в III ион $[Te(S_2O_3)_2]^{2-}$ лежит в зеркальной плоскости симметрии и имеет *цис*-конфигурацию в противоположность *транс*-конфигурации этого иона в $(NH_4)_2Te(S_2O_3)_2$. Кристаллы II изоморфны кристаллам трикл. $BaS(S_2O_3)_2 \cdot 2H_2O$, где также найдена *цис*-конфигурация иона $S(S_2O_3)_2$ (РЖХим, 1957, 10951). Л. Школьникова

53760. Кристаллическая структура роданида серебра и аммония. Линдквист, Страндберг (The crystal structure of ammonium silver dithiocyanate. Lindqvist Ingvar, Strandberg Bror), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 173—177 (англ.)

Рентгенографически исследован $NH_4Ag(SCN)_2$. Параметры монокл решетки: *a* 4,02, *b* 23,86, *c* 7,23 A, β 96,08°, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Положение атомов Ag определено по сечениям Харкера, атомов S — по предварительным проекциям $\rho(0kl)$ и $\rho(hk0)$, остальных атомов — из трехмерных синтезов. Точность определения координат, оцененная по методу Крукшенка, составляет для атомов $C_{(1)}$, $N_{(1)}$ ~0,1 A, для $C_{(2)}$, $N_{(2)}$ 0,06 A, для других атомов ~0,03 A. Структура состоит из отдельных молекул AgSCN и ионов NH_4^+ и SCN^-. Атомы S образуют около атома Ag искаженный тетраэдр с расстояниями Ag—S 2,43, 2,65, 2,63 и 2,74 A. Межатомные расстояния в группе SCN (в A): $S_{(1)}—C_{(1)}$ 1,60, $C_{(1)}—N$ 1,24; в ионе SCN^-: $S_{(2)}—C_{(2)}$ 1,71 и $C_{(2)}—N_{(2)}$ 1,09. Ион NH_4^+ окружен пятью атомами N на расстояниях 2,91—3,27 A и двумя атомами S на расстоянии 3,43 A. Атом Ag образует о д н у ковалентную связь (аналогично тому, как в $KHg(SCN)_3$ атом Hg образует д в е ковалентных связи) и три ионных Ag^+ и SCN^-.

Е. Шугам

53761. Кристаллическая структура *п*, *п'*-дихлордифенилдиселенида и *п*, *п'*-дихлордифенилдителлурида. Круз, Марш, Мак-Каллох (The crystal structure of *p,p'*-dichlorodiphenyl diselenide and *p,p'*-dichlorodiphenyl ditelluride. Kruse F. H., Marsh R., McCullough J. D.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 201—209 (англ.)

Кристаллы *п,п'*-$(ClC_6H_4Se)_2$ (I) получены из спирт. р-ра, кристаллы *п,п'*-$(ClC_6H_4Te)_2$ (II) — испарением р-ра в бензоле в атмосфере N_2. Параметры решетки: I *a* 14,09, *b* 6,48, *c* 14,55 A, β 102,8°; II *a* 14,34, *b* 6,47, *c* 15,09 A, β 101,5°; $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Для определения структуры I использованы проекции Паттерсона и Фурье и 3-хмерный синтез Паттерсона. Уточнение структуры проведено методом 3-мерных синтезов Фурье и методом наименьших квадратов с учетом анизотропного температурного фактора. В молекуле I фенильные кольца расположены по одну сторону связи Se—Se, двугранный угол $C_{(1)}SeSe'/SeSe'C'_{(1)}$ равен 74,5°. Расстояние Se—Se 2,33, Se—$C_{(1)}$ 1,93, Cl—C 1,69, C—C в кольце 1,39 A. Расстояние S—C (аром.) несколько больше, чем Se—C (алиф.). Молекула II имеет аналогичное строение. Соответственные расстояния равны 2,70, 2,13, 1,80 A. Двугранный угол $C_{(1)}TeTe'/TeTe'C'_{(1)}$ равен 72°. Наименьшие межмолекулярные расстояния в I и II равны 3,60 A. Е. Шугам

53762. Стереохимия молекул, содержащих группу C=C=N. II. Кристаллическая структура N-метил-2-метилсульфонил-2-фенилсульфонилвинилидинамина. Буллоу, Уитли (The stereochemistry of molecules containing the C=C=N group. II. The crystal structure of N-methyl-2-methylsulphonyl-2-phenylsulphonylvinylidineamine. Bullough R. K., Wheatley P. J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 233—237 (англ.)

Соединение $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3SO_2}{C_6H_5SO_2}{>}C_{(2)}{=}C_{(3)}{=}N-C_{(4)}H_3$ (I)

образует моноклинные кристаллы. Параметры решетки: *a* 15,248, *b* 13,030, *c* 10,660 A, β 144°27', $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/a$. Определение структуры проведено с помощью обостренного двумерного синтеза Паттерсона, уточнение координат — с помощью трехмерных синтезов. Строение молекул исследуемого в-ва аналогично строению молекулы N-метилсульфонилвинилидинамина (II) (часть I, РЖХим, 1955, 1724). Расстояния C—C фенильной группы ~ 1,39 A, углы CSO имеют значения ~ 107°, ∠ $NC_{(3)}C_{(2)}$ 177°, ∠ $C_{(3)}NC_{(4)}$ ~ 170°. По-видимому, цепь $C=C=N—CH_3$ является линейной с некоторым искажением за счет условий упаковки молекул в кристалле. Межатомные расстояния в молекуле I близки соответствующим расстояниям в II: S—C 1,767, S—O 1,436, $C_{(2)}—C_{(3)}$ 1,354, $C_{(3)}—N$ 1,148, N—$C_{(4)}$ 1,382, S... S 3,03 A. На основании значений расстояний можно предполагать, что атом $C_{(3)}$ образует двойную связь C—C и тройную C—N, как и в II, а также, что существует сверхсопряжение между группой CH_3 и цепью с кратными связями в группе $>C=C=N—CH_3$. Сверхсопряжение способствует линейности этой группы. Е. Шугам

53763. Кристаллическая структура гексагидрата *п*-толуолсульфоната цинка. Харгривс (The crystal structure of zinc *p*-toluene sulphonate hexahydrate. Hargreaves A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 191—195 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование *п*-$(CH_3C_6H_4SO_3)_2Zn \cdot 6H_2O$ (I) путем сравнения данных по интенсивности рефлексов для I и $(CH_3C_6H_4SO_3)_2Mg \cdot 6H_2O$ (II). Параметры решеток: I *a* 25,24, *b* 6,295, *c* 6,98, β 91°18', II *a* 25,2, *b* 6,26, *c* 6,95, β 91°54', $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/n$. Структура определена построением проекций электронной плотности. Структура состоит из октаэдров $Zn[H_2O]_6^{2+}$ с расстояниями Zn—O 2,05, 2,08 и 2,14 A (среднее значение 2,08 A) и радикалов $CH_3C_6H_4SO_3^-$. Три атома O и атом C образуют тетраэдр вокруг атома S. Межатомные расстояния (в A): S—$C_{(1)}$ 1,74, S—O (среднее) 1,43, CH_3—C 1,59, C—C (среднее в бензольном кольце) 1,39, отдельные значения меняются в пределах 1,32—1,48 A. Атомы O группы SO_3 связаны водородными связями с молекулами воды. Е. Шугам

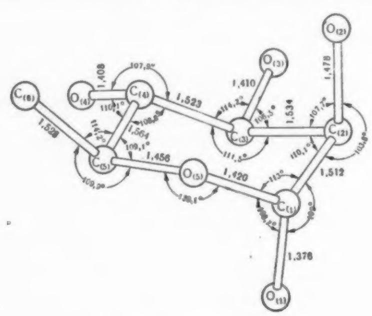
53764. Кристаллическая и молекулярная структура *бис*-оксидурилметана. Чаудхури, Харгривс (The crystal and molecular structure of bishydroxydurylmethane. Chaudhuri B., Hargreaves A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 793—800 (англ.)

Параметры монокл. решетки *бис*-оксидурилметана: *a* 22,87, *b* 4,94, *c* 7,42 A, β 91°, $Z = 2$, ф. гр. $C2$. Молекулы занимают частное положение на поворотных осях. Предварительная модель структуры найдена методом оптич. трансформации (РЖХим, 1956, 35081). Уточнение структуры проведено при помощи проекций Фурье и разностных синтезов для учета рассеяния атомами H. Вероятная ошибка определения координат атомов в ароматич. кольце 0,01 A. Плоскости колец наклонены в (010) под углом 43° и составляют друг с другом угол 86°. Вследствие стерич. препятствий и

отталкивания групп CH_3 расстояния CH_2—C (аром.) увеличены до 1,60 А, а тетраэдрич. угол — до 119,2°. Атомы $C_{(7)}$ и $C_{(10)}$ выходят из плоскостей ароматич. колец на 0,075 и 0,144 А соответственно. Вместо обычного расстояния между CH_3-группами (4,0 А), эти расстояния сокращены в некоторых случаях до 2,90 А, что объяснено изменением конфигурации CH_3-групп и значительным смещением атомов H из их нормальных положений. Эти смещения видны на разностных проекциях. Они направлены таким образом, что увеличивают короткие расстояния, отделяющие атомы H от соседних групп CH_3. Е. Шугам

53765. Кристаллическая структура моногидрата α-рамнозы. Мак-Гихин, Биверс (The crystal structure of α-rhamnose monohydrate. McGeachin H. McD., Beevers C. A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 227—232 (англ.)

α-Рамноза кристаллизуется в виде моногидрата из смеси метилового спирта (90%) с водой (10%). Параметры решетки: *a* 7,910, *b* 7,914, *c* 6,674 А, β 95°37′, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. Структура определена с помощью трехмерных синтезов Паттерсона, для уточнения координат использованы методы наименьших квадратов,



двумерный синтез на основе данных ионизационной регистрации, а также разностный синтез для определения положения атомов H. Однако положения атомов H определены не вполне точно. Молекула α-рамнозы имеет форму кресла. Углы между связями в молекуле отличаются от тетраэдрич., угол при атоме O увеличен до 120°. Соседние молекулы связаны друг с другом и с молекулами H_2O водородными связями с расстояниями 2,69—2,91 А. Молекула H_2O образует 4 водородные связи, направленные по тетраэдру вокруг атома O. Е. Шугам

53766. Структура молекулярных соединений. Часть XI. Кристаллическая структура клатратного комплекса гидрохинона с метилцианидом. Уоллуорк, Пауэлл (The structure of molecular compounds. Part XI. Crystal structure of the addition complex of quinol and methyl cyanide. Wallwork S. C., Powell H. M.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4855—4858 (англ.)

Кристаллы клатратного соединения состава $3C_6H_4(OH)_2 \cdot CH_3CN$ получены охлаждением тёплого р-ра $C_6H_4(OH)_2$ в CH_3CN. Параметры решетки: *a* 16,01, *c* 6,25 А, ρ 1,34. Слабый пироэлектрич. эффект показывает отсутствие центра симметрии, ф. гр. *C*3, $Z = 3$ молекулы. Структура аналогична структуре кристаллов $3C_6H_4(OH)_2 \cdot CH_3OH$ (Palin, Powell, J. Chem. Soc., 1948, **571**). Координаты атомов *X* и *Y* определены из проекции электронной плотности с точностью ± 0,05 А. Проекция длины водородной связи равна 2,78 А, проекция длины молекулы — 3,71 А. Угол наклона молекулы $C_6H_4(OH)_2$, вычисленный из значения осей *a* и *c*, составляет соответственно 47°36′ и 49°10′. В случае других соединений получалось совпадение значений угла, вычисленных аналогичным образом. Это расхождение может быть объяснено изогнутостью кольца водородных связей (обычно плоского), что подтверждается также расчетом интенсивностей рефлексов типа 000*l*, а также тем, что разница координат *z* атомов O на 0,11 А меньше, чем расстояние между центрами колец водородных связей, равное 2 *c*/3. Молекулы CH_3CN расположены длинной осью вдоль оси *c*. Из 3-х молекул 2 имеют одно направление, 3-я — противоположное. Часть X см. J. Chem. Soc., 1952, 319. Е. Шугам

53767. Начальные стадии образования тонких металлических слоев, полученных при термическом испарении на кристаллическую поверхность. Блэкман (Les stades initiaux de la formation des couches métalliques minces obtenues par vaporisation thermique sur une surface cristalline. Blackman M.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 176—178. Colloq. internat. Centre nat rech. scient., 1956, **61**, 8—10 (франц.)

Испарением Ge, Ta, Zn, Cd, Mg, Bi и Se в электронографе получены осадки в виде тонких слоев (50—100 А), осажденных на плоскую грань (111) Ag. Методом электронной дифракции исследована структура осадков, начиная с самой ранней стадии их образования. Определены ориентации и размеры образующихся кристалликов. С помощью радиоактивной Cu измерены толщины осадков. Е. Дукова

53768. Исследование атомно-молекулярного строения некоторых окисей методом радиального распределения. Шишаков Н. А. Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 33—41 (рез. англ.)

Электронографически исследованы γ′-AlOOH (**I**), α-AlOOH (**II**), β-$Mg(OH)_2$ (**III**), δ-FeOOH (**IV**), AuO_6 (**V**) и первичная окисная пленка на Al (**VI**). Для **I**—**IV** величины межатомных расстояний, предварительно найденные из порошкограмм, подтверждены методом радиального распределения. В **V**, полученной при нагревании Au в атмосфере O_2 при 500°, найдено расстояние O—O 1,4 А, обусловленное, по-видимому, присутствием мол. ионов O_2. В **VI** найдены расстояния Al—O 1,85 и O—O 3,1 А. Это объяснено тем, что в этой тонкой пленке ионы Al занимают тетраэдрич. вакансии, в отличие от других окислов Al. Резюме автора

53769. Электромикроскопическое исследование структуры осадков гидроокиси алюминия (Изучвапия върху строежа на утайки от алуминиев хидроокис при увеличенията на електронния микроскоп. Пенчев Н.), Изв. Хим. ин-та. Българ. АН, 1956, **4**, 369—378 (болг.; рез. русск., нем.)

Приведены электронные микрофотографии кристаллов осадков $Al_2O_32H_2O$, иллюстрирующие неоднородность их структуры. Наряду с более крупными полигональными частицами (1—2 μ), обладающими сложной мозаичной структурой, наблюдаются очень мелкие, тонкие, игольчатые образования, иногда собирающиеся в агрегаты, и мелкие пластинчатые частицы. А. Ш.

53770. Теоретическая химия металлов. Мотт (Theoretical chemistry of metals. Mott N. F.), Nature, 1956, **178**, № 4544, 1205—1207 (англ.)

Электронные счетные машины позволяют достаточно точно вычислять электронные волновые функции (ВФ) простых молекул. ВФ берется в виде ряда слейтеровских детерминантов. Изучение твердых тел, в частности металлов, ставит ряд новых проблем, на решение которых указывает автор. Точное значение ВФ электронов в металле должно иметь следующие свойства: оно должно разрешить систему возбужденных состояний с неограниченным временем жизни, когда энергия возбуждения стремится к нулю. Эти состояния описываются волновым вектором, **k**, причем в **k**-пространстве поверхность Ферми (ПФ) разделяет электронные со-

стояния на два класса. Электроны с энергиями ниже ПФ легко возбуждаются на незанятые состояния, лежащие выше ПФ, с помощью тепловых флюктуаций и электромагнитных полей. Так как эти электроны участвуют в электрич., магнитных и тепловых процессах в металлах, то определение формы ПФ является основой для понимания большинства свойств металлов и сплавов. Указаны методы вычисления и эксперим. определения ПФ, применяемые в лабораториях Англии.
И. Дехтяр

53771. **Взаимодействие электронов в твердых телах. Пайнс** (Electron interaction in solids. Pines David), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12A, 1379—1393. Discuss. 1393—1394 (англ.)

53772. **Теоретические расчеты твердого аргона. Дом, Зуккер** (Theoretical calculations on solid argon. Domb C., Zucker I. J.), Nature, 1956, 178, № 4531, 484 (англ.)

Принимая для межатомного потенциала в аргоне выражение $\varepsilon(r) = \lambda/r^{12} - \mu/r^6$, авторы по эксперим. изотермам при больших давлениях определили параметры $\lambda = 1{,}63 \cdot 10^{-7}$ *эрг* A^{12}, $\mu = 1{,}05 \cdot 10^{-10}$ *эрг* A^6. Ими произведен расчет коэф. термич. расширения и параметра Грюнейзена γ в приближении, использованном Хенкелем (РЖХим, 1956, 25066) при $T = 20, 40, 60, 80°$ K в хорошем согласии с экспериментом. Дебаевская т-ра найдена равной 80° K в хорошем согласии с опытами по температурной зависимости теплоемкости твердого аргона. Указанные значения параметров λ и μ лежат очень близко к определенным для газообразного аргона (РЖХим, 1956, 25009). К. Толпыго

53773. **Энергия сцепления, сжимаемость и потенциальная энергия системы графита. Джирифалко, Лад** (Energy of cohesion, compressibility, and the potential, energy functions of the graphite system. Girifalko L. A., Lad R. A.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 693—697 (англ.)

Суммирование потенциальной энергии по решетке в системе графита проведено непосредственно, предполагая потенциал Ленарда — Джонса между атомами С: $\varphi = A[(r_0^6/2r^{12}) - (1/r^6)]$. Построены потенциальные кривые для взаимодействия между атомом С и поверхностью графита, между атомов С и графитовым монослоем, между графитовым монослоем и полубесконечным кристаллом графита и между двумя полубесконечными кристаллами графита. С помощью этих кривых найдено, что равновесное расстояние между двумя взаимодействующими изолированными атомами С равно 2,70 *a*, где *a* — расстояние между атомами С в графитовом слое. Расстояние между поверхностным слоем и остальной частью кристалла на 1,7% больше расстояния между слоями. Теоретич. значение энергии сцепления и сжимаемости получены из потенциальных кривых взаимодействия двух полубесконечных кристаллов. Они равны $\Delta E_c = -330$ *эрг/см²*, $\beta = 3{,}18 \cdot 10^{-12}$ *см²/дн* соответственно (эксперим. значения -260 *эрг/см²* и $2{,}97 \cdot 10^{-12}$ *см²/дн*). К. Толпыго

53774. **Метод присоединения плоских волн и связанные с ним методы исследования собственных значений в кристалле. Ли** (The augmented plane wave and related methods for crystal eigenvalue problems. Leigh R. S.), Proc. Phys. Soc., 1956, A69, № 5, 388—400 (англ.)

Для нахождения волновой функции (Ф) и энергии электрона в периодич. потенциальном поле Слейтер и Саффрен использовали разложение по сферич. Ф внутри каждой сферы (С), окружающий атом, и по плоским волнам — в пространстве между С. Обсуждаются различные формы вариационного принципа, служащего для нахождения коэффициентов разложения и учитывающего разрывность пробной Ф на границе С. Предложены три вида базисных Ф, служащих для разложения пробной Ф. Все они имеют форму $\exp i(\mathbf{k} + \mathbf{h})r$ в пространстве между С ($\mathbf{h}$ — вектор обратной решетки) и содержат конечное число $L + 1$ сферич. Ф с $0 \leqslant l \leqslant L$ внутри С, выбранных с такими весами, чтобы на границе С сумма первых $L + 1$ членов разложения $\exp i(\mathbf{k} + \mathbf{h})r$ по сферич. Ф непрерывно переходила в Ф внутри С. Различие между тремя видами базисных Ф состоит в различном выборе радиальных частей внутри атомной С. Обсуждаются сравнительные достоинства разных видов базисных Ф. Рассчитана энергия для нескольких значений $\mathbf{k}$ для модели кристалла с δ-видным потенциалом при значениях $L = 0, 2, 4$ для двух форм вариационного принципа.
К. Толпыго

53775. **Распределение электронов по импульсам в твердых телах II. Некоторые общие результаты и применение к металлическому литию. Донован, Марч** (Momentum distribution of electrons in solids. II. Some general results with an application to metallic lithium. Donovan B., March N. H.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 12, 1249—1260 (англ.)
Часть I см. РЖХим, 1955, 23159

53776. **К вопросу о кооперативной диффузии вакансий и примесных атомов. Рейсс** (A note on the cooperative diffusion of vacancies and impurity atoms. Reiss Howard), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 79—82 (англ.)

Составлены и решены дифференциальные ур-ния диффузии для следующего идеализированного случая. Кристалл тщательно отожжен, так что при комнатной т-ре вакансии (В) равномерно распределены по всему объему с равновесной конц-ией, которая в нормальных условиях близка к нулю. На одну из граней кристалла нанесен слой примеси и кристалл срезан таким образом, что при повышении т-ры происходит плоско-параллельная диффузия в направлении нормальном к указанной грани. Примесные атомы диффундируют в кристалл только механизмом перемещения по В, которые рождаются только на поверхности кристалла, поэтому равновесная конц-ия В, соответствующая повышенной т-ре, достигается в объеме кристалла путем диффузии с его поверхности. В момент времени $t = 0$ кристалл моментально и равномерно нагревается, так что конц-ия В на поверхности скачком возрастает от 0 до нового равновесного значения n_0, которое сохраняется постоянным в процессе диффузии В в объем кристалла. В момент повышения т-ры одновременно начинается диффузия В и примесных атомов в кристалл, причем конц-ия последних на поверхности остается постоянной. А. Хейнман

53777. **Опыт применения трития для изучения поведения водорода в металлах. Чижиков А. И., Бояршинов В. К.**, Завод. лаборатория, 1957, 23, № 1, 11—14

С применением трития исследованы процессы извлечения Н из сплавов и диффузия Н в них. Найдено, что энергия активации диффузии Т в стали равна 10 000 *кал*, а скорость диффузии Т в 1,5—2,25 раза меньше скорости диффузии Н (при 600—900°). А. Хейнман

53778. **Магнитный способ обнаружения диффузии металлов. Мильнер А. С., Федосьева К. В.**, Физ. металлов и металловедение, 1956, 3, № 3, 483—485

Взаимную диффузию двух металлов, из которых один ферромагнитный, можно обнаружить по изменению магнитного момента со временем. Этим методом найдено, что коэф. взаимной диффузии Cu и Ni при комнатной т-ре равен $0{,}8 \cdot 10^{-14}$—$1{,}6 \cdot 10^{-14}$ *см²/сек*.
В. Нешпор

53779. **Диффузия Al в монокристаллах Si. Миллер, Савидж** (Diffusion of aluminium in single crystal silicon. Miller R. C., Savage A.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 12, 1430—1432 (англ.)

Методом измерения глубины проникновения p-n-перехода и величины емкости на переходе определены коэф. диффузии D Al в n-Si (с примесью As) в интервале 1050—1380° и растворимость S Al в Si. Измеренные значения D хорошо согласуются с данными другой работы (РЖФиз, 1957, 7032) и на порядок величины меньше найденных в других иследованиях. В интервале 1200—1380° S равна $\sim 10^{19}$ атомов в 1 $см^3$ что на несколько порядков больше, чем по данным других авторов А Хейнман

53780 **Расчет средней дебаевской температуры кубических кристаллов. Бинни** (Calculation of the mean Debye temperature of cubic crystals. Binnie W. P.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 579—580 (англ.)

Более простой расчет дебаевской т-ры ϑ куб. кристалла основан на усреднении модулей упругости по направлениям вместо усреднения скорости звука. Для этого использованы ф-лы, выражающие упругие свойства поликристаллов через упругие модули монокристаллов. Рассчитанные ϑ для K, Cu, Si, KCl отличаются от полученных более сложным методом (РЖХим, 1957, 10996) менее чем на 1%. К. Толпыго

53781 **Дихроизм центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах. Янсен, Шмит** (Krāsu centru dichroisms sārmu metalu halogenidu kristalos. Jansons L., Smits O.), Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, **8**, № 2, 141—146 (лат., рез. русск.)

После облучения аддитивно окрашенных кристаллов KCl в области F-полосы линейно поляризованным светом с электрич. вектором, параллельным [011], F- и M-полосы поглощения становятся дихроичными: поглощение в области F-полосы (560 $м\mu$) возрастает для света, поляризованного в направлении [011] и уменьшается для света, поляризованного в перпендикулярном направлении [01̄1]. В области M-полосы дихроизм имеет обратный знак. Дихроизм в обеих полосах взаимосвязан. Высказано предположение, что дихроизм M-полосы обусловлен анизотропией M-центров, ориентированных по осям 2-го порядка в результате действия поляризованного света. Дихроизм F-полосы обусловлен электрич. поляризацией F-центров под действием ориентированных M-цѐнтров, Обнаружен дихроизм R_1- и R_2-полос. А. Хейнман

53782. **Светорассеяние и центры окраски в цианистом натрии. Изетти, Ньюберт** (Light-scattering and color centers in sodium cyanide. Isetti Giovanni, Neubert Theodore J.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 337—344 (англ.)

Монокристаллы NaCN (I) прозрачны в области 10 000—3000 A и сильно поглощают начиная с $\sim$2350 A. В промежуточной области некоторые кристаллы дают сильную полосу при 2725 A, которая приписана примесям так же, как и поглощение при $\lambda \angle 2350$ A. При 20° оптич. плотность D в области 10 000—3200 A изменяется пропорционально $1/\lambda^4$, что указывает, на присутствие центров рассеяния размерами значительно $\angle \lambda$. Предполагается, что эти центры представляют собой небольшие области ромбоэдрич. фазы (Siegel L. A., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1146), внедренной в «усредненную» гранецентр. куб. фазу, устойчивую при комнатной т-ре. Возможно также, что центры рассеяния образуются при коагуляции примесей. При охлаждении I до 0° ионы CN− ориентируются, структура переходит из куб. в ромбич. и рассеяние сильно возрастает. В некоторых случаях при 0° D пропорциональна $1/\lambda^2$, что указывает на размеры центров рассеяния значительно больше λ. В этом случае рассеяние приписано блокам мозаичной структуры кристала. При рентгенизации кристаллы I окрашиваются значительно медленнее, чем KCl. Они дают полосы поглощения при 5400, 4570, 3600 и 2510 A. Все полосы очень неустойчивы и за 27 мин. при 30° их интенсивность уменьшается в 2 раза. При 0° окраска значительно устойчивее ожидаемой на основании высокотемпературных данных Поэтому термич. неустойчивость приписана переходу из ромб. в куб. модификацию, в которой ионы CN− беспорядочно ориентированы относительно четырех пространственных диагоналей элементарного куба. Полоса при 4500 A отождествлена с F-полосой, а полоса при 5400 A — с Z_1-полосой. А. Хейнман

53783. **Исследование влияния инфракрасного света на фосфоры типа сульфида цинка. Ребане К. К.,** Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1956, № 4, 81—107

Спектр чувствительности к ИК-тушению фосфоров ZnS-Cu, (Zn, Cd)S-Cu, (Zn, Cd)S-Ag и Zn(S, Se)-Cu имеет максимумы при $\sim$1200 $м\mu$ (I) и $\sim$800 $м\mu$ (II). Методом термооптич. высвечивания установлено, что максимуму II соответствует пик термовысвечивания $\sim$385° K, что соответствует термич. глубине уровней E, равной 0,9—1,0 $эв$, а максимуму I — пик $\sim$335° K с $E \sim 0{,}7$ $эв$. Это указывает на то, что в обоих случаях тушащий свет выбрасывает электроны с уровней захвата в зону проводимости. Коэфф. тушения μ почти не зависит от λ возбуждающего света и ИК-тушение наблюдается также и при поглощении в активных центрах. При изменении т-ры μ изменяется антисимбатно I при возбуждении 365 и 405 $м\mu$, а при возбуждении в собственной полосе поглощения μ остается постоянным до начала температурного тушения. μ изменяется по спектру излучения, достигая максимума в максимуме главной полосы излучения и минимума — в побочной полосе. При постепенной замене Zn на Cd или S на Se μ уменьшается. Результаты хорошо объясняются гипотезой внешнего тушения. Природа центров тушения невыяснена. Возможно, что дефекты решетки играют существенную роль в образовании этих центров. А. Хейнман

53784. **О зависимости свечения фосфоров ZnS-Cu и ZnS-Cu, Co от интенсивности возбуждающего света. Ящин П. Б.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 8, 988—991

Измерена стационарная яркость I_∞ зеленого свечения фосфоров ZnS-Cu и ZnS-(Cu, Co) при изменении интенсивности E возбуждающего света (λ 366 или 436 $м\mu$) в 1000 раз при +20 и −196°. Установлено, что при больших E отношение I_∞/E может, в зависимости от состава фосфора и т-ры, как падать с увеличением E, так и возрастать. Явление объяснено зависимостью распределения электронов по уровням разной глубины от E. А. Хейнман

53785. **Выращивание органических фосфоров для сцинтилляционных счетчиков. Бхаттачарня, Рой, Чаттерджи** (Growing of organic phosphors for scintillation counters. Bhattacharyya Rangalal, Roy Uma Basu, Chatterjee Santimay), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 12, 585—589 (англ.)

Описана печь для выращивания из расплава органич. фосфоров с т-рой плавления $\leqslant 250°$. Для получения больших монокристаллов требуются исходные в-ва высокой чистоты. Отмечено, что тот же материал, но полученный от различных изготовителей, обладает различными спектральными характеристиками излучения. Очистка производится хроматографич. методами. Монокристаллы диам. 2,5 $см$ и длиной 7,5 $см$ выращиваются в ампулах из стекла пирекс с конусным основанием. Ампула продвигается через зону кристаллизации со скоростью 3 $мм/час$. Т-ра в верхней камере печи на $\sim$10° выше точки плавления кристалла. При т-ре на 3° выше точки плавления расплав становится вязким,

что неблагоприятно для последующего роста из него кристаллов. При выращивании дифенила в средней части печи (зоне кристаллизации) т-ра падает от 75 до 60°, а при выращивании стильбена — от 130 до 103°. Небольшие механич. толчки мешают росту кристалла. Т-ра поддерживается с точностью ± 0,5°.

Л. Шамовский

53786. Люминесценция монокристаллов ZnS-Cu, Cl. Томлинсон (Luminescence in ZnS: Cu, Cl single crystals. Tomlinson T. B.), J. Electronics, 1956, **2**, № 3, 293—300 (англ.)

Монокристаллы ZnS получали длительным прогревом в H_2S при 1100—1250° порошкообразного ZnS (предварительно обезгаженного при 1000°), содержащего < 0,01% Cl. Кристаллы спектрально чисты и обнаруживают либо слабое синее, либо слабое зеленое свечение, обусловленное следами Cu и Cl в различных соотношениях. Электролюминесценция отсутствует. При возбуждении λ 3650 A кристаллов, добавочно активированных Cu, при 20° наблюдается только синяя полоса свечения. Зеленая-2 полоса (РЖХим, 1957, 43853) появляется при 87° и достигает такой же интенсивности, как синяя при 110°. Электролюминесценция этих кристаллов также синяя. Эти свойства указывают на малое содержание Cl. Попытка повысить конц-ию Cl прогревом кристалла в присутствии $ZnCl_2$, NaCl или HCl дала отрицательный результат. При прогреве в присутствии NaCl и Cu диффундирует только Cu, причем эту избыточную часть Cu легко извлечь обратно, прогревая кристаллы в смеси с порошкообразным ZnS; избыточная Cu не влияет на спектральный состав излучения. Конц-ию Cl в кристалле можно увеличить, добавляя хлорид или смеси Cu и хлорида к ZnS при выращивании кристалла. В этом случае кристаллы обнаруживают как синюю, так и зеленую-2 полосы фотолюминесценции и зеленую электролюминесценцию.

А. Хейнман

53787. Окись цинка в цинк-сульфидном люминофоре. Черепнев А. А., Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 2, 272—274

В спектрах излучения ZnS-фосфоров, полученных прокалкой смеси ZnS + ZnO с NaCl при 800°, найдены 3 полосы: 1-я при 470 *мμ*, отвечающая свечению Zn, 2-я при 500 *мμ*, отвечающая свечению ZnO и 3-я при 530 *мμ*, отвечающая свечению Cu, присутствовавшей в препаратах как загрязнение. При возбуждении λ 366 *мμ* наблюдаются все три полосы, а при возбуждении λ 405 *мμ* полоса 1 не видна, полоса 2 слаба, а полоса 3 весьма интенсивна. Появление полосы 1 обусловлено взаимодействием ZnO с ZnS с образованием Zn, причем этот процесс хорошо идет в присутствии NaCl. Полоса 2 появляется при значительной конц-ии ZnO, причем ее доля в свечении повышается с дисперсностью ZnO. Одновременно происходит усиление послесвечения в полосе 3. Взаимодействие ZnO с ZnS с частичным улетучиванием продуктов р-ции приводит к образованию дефектов решетки, т. е. центров свечения и захвата электронов.

А. Хейнман

53788. Зависимость выхода флуоресценции поликристаллических люминофоров от энергии возбуждающих электронов и рентгеновских лучей. Меснер (Über die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz polykristalliner Leuchtstoffe bei Anregung mit Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Messner D.), Z. Phys., 1957, **147**, № 1, 24—42 (нем.)

Методом измерения интегральной интенсивности флуоресценции и, независимо, измерением высоты импульсов определены энергетич. выходы флуоресценции η поликристаллич. люминофоров, нанесенных на металлич. подложку, при возбуждении моноэнергетич. пучком электронов с энергиями *E* 5—45 *кэв*. Оба метода дают близкие результаты. Органич. люминофоры — антрацен, борная к-та — терефталевая к-та и салицилат Na — обнаруживают падение η с уменьшением *E*. С увеличением дисперсности люминофора, а также в результате его перемешивания с порошком Al падение η уменьшается. Это объяснено тем, что электроны создают в люминофорах-изоляторах объемные заряды, препятствующие действию следующих порций электронов. Измельчение и введение Al облегчает стекание этих зарядов. У ZnS-Ag η начинает падать при $E < 25$ *кэв*, а у $CaWO_4$ при $E < 10$ *кэв*. У RbJ η постоянен во всем интервале *E*. Для антрацена, силицилата Na, ZnS-Ag и CaF_2 η постоянен в интервале длин волн, рентгеновских лучей 0,078—0,4 KX.

А. Хейнман

53789. Влияние разупорядочения кристаллической решетки на электролюминесценцию ZnS-фосфоров. Мак-Киг, Стюард (Effect of crystal disorder on the electroluminescence of zinc sulfide phosphors. McKeag A. H., Steward E. G.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 1, 41—45 (англ.)

Предложен новый метод получения ZnS-фосфора с интенсивной светло-голубой электролюминесценцией (ЭЛ) (максимум при 4600 A). Осажденный ZnS высокой чистоты предварительно прокаливают в присутствии NH_4Cl при 1100—1300° для превращения в гексагон. модификацию. Затем добавляют $CuSO_4$ (~ 0,1 вес.% Cu) и 25 вес.% ZnO, прокаливают 15 час. при 700° в кварцевой трубке без доступа воздуха и растворяют избыток ZnO и Cu. Содержание Cl ~ 0,01 вес. %. Рентгеноструктурные и оптич. исследования показывают, что прокалка при ~ 700°, дающая наиболее яркие фосфоры, сопровождается наиболее быстрым превращением гексагон. ZnS в кубическую через промежуточную разупорядоченную фазу, которая, согласно имеющимся данным, представляет собой одномерный беспорядок в упаковке последовательных слоев тетраэдров ZnS. В готовом фосфоре преобладает куб. фаза с остатками разупорядоченной гексагон. фазы. Первая обладает значительно более яркой ЭЛ. Полученный фосфор, в отличие от обычных, не прокаленных при 1100—1300° и обладающих поверхностной ЭЛ, обнаруживает ЭЛ по всему объему. Следовательно, для объемной ЭЛ необходимо внедрение Cu в процессе разупорядочения решетки. Так как фотолюминесценция ZnS-Cu не зависит от процесса разупорядочения, то сделан вывод, что, кроме твердого р-ра Cu в частицах фосфора (обладающих нормальной фотолюминесценцией), существует другой вид внедрения Cu, которому способствует разупорядочение.

А. Хейнман

53790. Люминесценция ванадатов щелочных металлов. Гобрехт, Хейнзон (Über die Lumineszenz der Alkalivanadate. Gobrecht H., Heinsohn G.), Z. Phys., 1957, **147**, № 3, 350—360 (нем.)

При возбуждении Hg-линией 366 *мμ* порошков метаванадатов щел. металлов, полученных по схеме $M_2CO_3 + V_2O_5 \rightarrow 2MVO_3 + CO_2$, спектр излучения состоит из одной полосы при 585 *мμ* для $NaVO_3$ (**I**), 551 *мμ* для KVO_3 (**II**), 531 *мμ* для $RbVO_3$ (**III**) и 524 *мμ* для $CeVO_3$ (**IV**). Яркость свечения возрастает с атомным весом катиона, увеличиваясь в ~ 1450 раз при переходе от **I** к **IV** и достигая у **IV** яркости хороших люминофоров на основе ZnCdS. $LiVO_3$ не люминесцирует. При понижении т-ры спектр излучения смещается в сторону длинных волн. Спектр возбуждения лежит в области ~ 250—450 *мμ* с главной полосой между 350 и 400 *мμ*, которая смещается в сторону коротких волн при переходе от **II** к **IV**. С повышением т-ры квантовый выход свечения падает, приближаясь к нулю в области 200 (для **II**) — 250° (для **IV**). При +170, +20 и —183° яркость свечения пропорциональна интенсивности возбуждения. Свечение затухает по экспоненте с постоян-

ной затухания $\sim 5 \cdot 10^{-15}$ сек. Фотопроводимость отсутствует. Сделан вывод, что свечение ванадатов относится к типу свечения дискретных центров и обусловлено переходами в пределах тех атомов V, которые отдали атомам O не все свои 5 электронов. Возбуждение связано с переходом $3d \rightarrow 4s$, излучение — с переходом между уровнями $4s$-оболочки. А. Хейнман

53791. Рентгенофлуоресценция алмаза. Сен, Бишуи (On the fluorescence in diamond excited by x-rays. Sen S. N., Bishui B. M.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 12, 620—625 (англ.)

Сняты спектры флуоресценции 7 образцов алмаза типа I и 1 образец типа II при возбуждении рентгеновскими лучами. Ранее (Bishui B. M., Ind. J. Phys., 1952, **26**, 347) для этих же образцов определены интенсивность полосы флуоресценции 4156 A при возбуждении УФ-лучами при 20° и граница УФ-поглощения (3000—2240 A). Все алмазы типа I дают непрерывный спектр флуоресценции в области 3900—5200 A. В спектре одного из образцов на фоне непрерывного излучения наблюдается слабая полоса поглощения при 4155 A, полностью отсутствующая в спектрах других образцов. Этот результат объясняется тем, что при 20° в спектре поглощения этого образца наблюдается слабая полоса при 4155 A, которая появляется в спектрах других образцов только при —180°. Алмаз типа II дает весьма слабое сплошное излучение в области 4045—5049 A и в отличие от алмазов типа I не дает полосы 4156 A при УФ-возбуждении. Интенсивность флуоресценции, возбужденной рентгеновскими лучами, не связана с границей УФ-поглощения и с интенсивностью полосы излучения 4156 A, возбужденной УФ-лучами. Сделан вывод, что примеси, обусловливающие полосу 4156 A, отличаются от примесей, обусловливающих рентгеновскую флуоресценцию. Отсутствие связи между интенсивностью рентгеновской флуоресценции и интенсивностью экстра-отражений на лауэграммах согласуется с данными другой работы (РЖХим, 1957, 224). А. Хейнман

53792. Самоактивация и самосоактивация в цинксульфидных фосфорах. Пренер, Вильямс (Self-activation and self-coactivation in zinc sulfide phosphors. Prener J. S., Williams F. E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 361 (англ.)

На основе развитых ранее представлений об ассоциированных донорно-акцепторных центрах люминесценции (РЖХим, 1957, 33711) предложена модель самоактивации ZnS, согласно которой Zn-вакансия может акцептировать 2 электрона от двух атомов соактиватора (донора, напр. Cl, Br, J). В результате происходит ассоциация сильно взаимодействующих отрицательно заряженной Zn-вакансии и положительно заряженных свободных доноров. Zn-вакансия и атом Cl в соседнем узле образуют однократно ионизуемый акцептор, обусловливающий самоактивацию. Такая система будет электрически подобна атомам Cu, Ag или Au в Zn-узле или атомам P, As, Sb в S-узле. Излучение обусловлено переходом из возбужденного состояния донора, расположенного через один или два соседних узла, в основное состояние комплексного акцептора. Объяснение самоактивации основано на тех же соображениях. Примесь атомов-акцепторов облегчает образование S-вакансий. S-вакансия и атом Ag в соседнем узле образуют однократно ионизуемый донор и обусловливают самоактивацию. Краевое излучение обусловлено диполями, один конец которых является примесным донором или акцептором, а второй конец — центром самоактивации или самосоактивации. А. Хейнман

53793. Спектры люминесценции и поглощения PbJ_2 при низких температурах. Никитин, Перни (Spectres d'émission et d'absorption de PbI_2 aux basses températures. Nikitine Serge, Perny Guy), J. phys. et radium., 1956, **17**, № 12, 1017 (франц.)

При т-рах 77 и 4° K исследованы спектры поглощения и излучения слоев PbJ_2 толщиной ~ 1 μ, полученный йодированием Pb, сублимацией Pb в атмосфере J_2, осаждением из суспензий PbJ_2, сублимацией PbJ_2, плавлением PbJ_2. Изучены также монокристаллы, вырезанные перпендикулярно гексагон. оси. В спектре поглощения (в обыкновенном луче), кроме линий, наблюденных ранее (РЖХим, 1956, 6221), обнаружена линия 4917A при 4° K. В необыкновенном луче линейчатый спектр наблюдается только для сублимированных и плавленых слоев. Толстые монокристаллы дают только сплошное поглощение с границей $\lambda > 4947$ A. Все слои при УФ-возбуждении обнаруживают красное свечение, спектр которого зависит от способа получения слоя. Монокристаллы и сублиматы дают две группы (I и II) полос излучения, каждая из которых состоит из 3 полос. Группа I (77° K) 4919; 5140 и 6700 A. Группа II: 4214; 4271 и 4496 A. При 4° K интенсивность свечения сильно возрастает и полосы смещаются в сторону длинных волн. В пределах каждой группы полуширина уменьшается с увеличением λ. Стоксово смещение (относительно границы водородоподобной серии линий поглощения) наблюдается только для полос группы I. Эти полосы приписаны аннигиляции поляризованного экситона. Антистоксовы полосы группы II, которые наблюдаются не у всех образцов и близки к полосам излучения AgJ, приписаны примесям Ag в PbJ_2 или еще не наблюденным в поглощении экситонам. А. Хейнман

53794. Штарковское расщепление в кристаллах. Ренсиман (Stark-splitting in crystals. Runciman W. A.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 11, 1075—1077 (англ.)

На основании соображений симметрии обсуждается расщепление уровней иона редких земель в поле кристаллич. решетки для состояний с определенным значением полного момента кол-ва движения J. При целом J 32 кристаллич. класса по характеру расщепления распределяются на четыре группы: 1) куб. система, 2) гексагон. и ромбоэдрич системы, 3) тетрагон. система и 4) низшие системы ($2J+1$ уровней). При полуцелом J одинаковое расщепление получается, с одной стороны, для всех куб. кристаллов, и, с другой стороны, для кристаллов всех прочих систем ($J+1/2$ уровней). Даются таблицы величин расщеплений при целом и полуцелом J, исправляющие ошибки прежних работ. К. Толпыго

53795. Доказательства существования субструктуры в монокристаллах KCl. Паркер, Шнейдер (Evidence for substructure in single crystals of potassium chloride. Parker N. S., Schneider E. E.), Nature, 1956, **178**, № 4528, 326—327 (англ.)

Измерены рассеяния света с λ 3650 A и поляризация ионного тока в монокристалле KCl, медленно осажденном после выращивания из расплава (образец I), и того же кристалла после закалки от 700 до 20° (образец II). Отклонение кривых зависимости интенсивности рассеяния от угла рассеяния от кривой простого рэлеевского рассеяния указывает на присутствие внутренних рассеивающих структур размером порядка длины световой волны. Сравнение с теорией рассеяния Ми дает для образца I размеры рассеивающих частиц $\sim$1300 A, а для образца II $\sim$ 600—900 A. Опыты по поляризации дают близкие размеры ($\sim$2000 A). Это показывает, что за оба эффекта ответственна одна и та же субструктура. А. Хейнман

53796. Линейчатый спектр края основного поглощения и структура кристаллов сернистого кадмия. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С., Якобсон М. А., Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 1, 207—209

Продолжены исследования (РЖХим, 1955, 51368) линейчатого спектра поглощения кристаллов CdS, расположенного на краю основного поглощения. При т-рах жидкого He обнаружено: 1) узкие полосы в области сильного поглощения, расположенные с коротковолновой стороны края основного поглощения, имеют тонкую структуру, т. е. состоят из узких линий; 2) как тонкие линии, так и полосы имеют разнообразные состояния поляризации; 3) узкие линии в области слабого поглощения, расположенные с длинноволновой стороны края основного поглощения, очень чувствительны к условиям выращивания кристаллов CdS (колеблются их частота, ширина и интенсивность) и обычно различаются даже для различных участков одного и того же кристалла. Эти линии приписаны примесным, а не экситонным уровням. Примесные уровни обусловлены избыточными атомами Cd и S, чужеродными атомами, дефектами решетки и поверхностными состояниями. Значительно более устойчивые линии и узкие полосы с большим коэф. поглощения, расположенные с коротковолновой стороны края поглощения, приписаны экситонам в основной решетке CdS. А. Хейнман

53797. Теоретическое исследование распределения колебательных частот молекулярных кристаллов со структурой йодистого циана. Уолнут (Theoretical investigation of vibrational frequency distributions for molecular crystals having the cyanogen iodide structure. Walnut Thomas H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 1, 10—18 (англ.)

53798. Спектр комбинационного рассеяния кристаллов сульфата Ni. Кришнамурти (Raman spectra of nickel sulphate crystals. Krishnamurti D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A42**, № 2, 77—80 (англ.)

Сульфат Ni кристаллизуется из водн. р-ра при 30° в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ромбич. системы. Около 35° выпадают кристаллы $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ тетрагон. системы. Обе модификации сильно поглощают в видимой области и прозрачны в области $\lambda < 3850$ A. Поэтому для исследования спектров комб. расс. использовалось возбуждение резонансной Hg-линией λ 2537 A. Кристаллы выращивались методом медленного испарения. Характер полученных спектров качественно согласуется с симметрией и структурой кристаллов. Наблюдается почти полная аналогия между спектрами $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и изоморфных кристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (РЖХим, 1954, 26755). Я. Бобович

53799. Температурные изменения спектра комбинационного рассеяния ангидрита. Кришнан (Temperature variation of the Raman spectrum of anhydrite. Krishnan T. S.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **(A—B)** 38, № 4, A207—A210 (англ.)

При возбуждении линией Hg 2537 A получен спектр комб. расс. природного кристалла ангидрита ($CaSO_4$) в интервале т-р 90—670° K. Возбуждающий свет падал вдоль оси *c*, а рассеянный наблюдался вдоль оси *b*. При повышении т-ры понижалась частота линий 135, 674, 1018, 1127 и 1160 *см*$^{-1}$. Значения величины $\chi = (1/\nu)\, d\nu/dt \cdot 10^6$ для различных линий сильно отличаются (от 194 для 135 *см*$^{-1}$ до 26 для 1018 *см*$^{-1}$ при 298—673° K и от 185 до 5 при 90—298° K). Интенсивность линии 135 *см*$^{-1}$ увеличивается при повышении т-ры, в то время как интенсивности линий 500, 1127 и 1160 *см*$^{-1}$ уменьшаются. Полуширины линии 1160 *см*$^{-1}$ увеличиваются от 7,8 *см*$^{-1}$ при 298° K до 15,6 *см*$^{-1}$ при 673° K. Е. Покровский

53800. Эффективное поле и частоты обертонов и составных полос в колебательных спектрах кристаллов. Хас, Кетелар (The effective field and the frequency of overtones and combination bands in the vibration spectra of crystals. Haas C., Ketelaar J. A. A.), Physica, 1956, 22, № 12, 1286—1290 (англ.)

Колебания осцилляторов в кристалле происходят в эффективном поле $E_{эф} = E + 4\pi\beta P$. Решение ур-ний движения приводит к выводу, что влияние эффективного поля сводится к снижению фундаментальной частоты ν до значения $\nu' < \nu$, тогда как частоты обертонов не изменяются и являются кратными частоте ν. Разность $\nu - \nu'$ зависит от показателя преломления n_0, силы осциллятора ρ и β. Описанный эффект имеет место лишь для частот, активных в ИК-спектре. В случае $NaNO_3$ частота вал. кол. иона NO_3^- расщепляется на ν^+ и ν^-; $\nu^+ = 1387$ *см*$^{-1}$ (спектр комб. расс.), а наблюденная в ИК-спектре частота $\nu'^- = 1353$ *см*$^{-1}$. При $\beta = 1/3$, $n_0 = 1{,}59$; $\rho = 0{,}545 \cdot 10^{27}$ найдено, что $\nu^- = 1400$ *см*$^{-1}$. Аналогичный эффект имеет место в спектрах $CaCO_3$. М. Ковнер

53801. Фарадеевское вращение и остаточное двойное лучепреломление. Сиварамакришнан, Рамасешан (Faraday rotation and residual birefringence. Sivaramakrishnan V., Ramaseshan S.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **(A—B)** 38, № 4, A228-A231 (англ.)

Разработана методика измерения фарадеевского вращения в изотропных кристаллах, выращенных из р-ра или из расплава, позволяющая исключить ошибку, вносимую остаточным двойным лучепреломлением. Методика успешно проверена на кристаллах MgO и $Pb(NO_3)_2$. Л. Розенштейн

53802. Замечания по поводу модели Лэмба и Клика. Зейверт (Einige Bemerkungen zum Modell von Lambe und Klick. Seiwert R.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, 205, № 6, 362—365 (нем.)

Приведены аргументы против модели Лэмба и Клика (Л.-К.) (РЖХим, 1956, 21805, 77413; РЖФиз, 1956, 29091). Согласно Л.-К. уровень активатора в CdS-Ag лежит на 0,4 *эв* ниже зоны проводимости, т. е. энергия ионизации иона S^{2-}, соседнего с ионом Ag^+, на 2 *эв* меньше, чем у нормального иона S^{2-} (ширина запрещенной зоны 2,4 *эв*). Это противоречит данным Класенса (РЖФиз, 1954, 2092) и Крёгера (РЖХим, 1956, 3268). Данные работы (РЖХим, 1955, 15841) о слабом влиянии Ag^+, Cu^+ и Au^+ на положении пика термовысвечивания ZnS и сильном влиянии Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+} и In^{3+} противоречат модели Л.-К. и подтверждают модель Класенса и Крёгера, согласно которой 3-валентные ионы создают уровни под зоной проводимости, а ионы активатора — над валентной зоной. Согласно модели Л.-К. ион Ag^+ должен вызывать очень сильное возмущение решетки, что должно привести к поглощению и излучению в ИК-области, которое не наблюдается. Показано, что согласно модели Л.-К. CdS не должен обладать фосфоресценцией, что противоречит опыту. Результаты опытов по влиянию ИК-света, полученные Л.-К., можно объяснить на основе модели Риля — Шёна, если допустить существование заполненных уровней над валентной зоной, действующих как ловушки для дырок. А. Хейнман

53803. Температурная зависимость катодолюминесценции (катодотермолюминесценция). Гобрехт, Хан, Шефлер (Die Temperaturabhängigkeit der Kathodolumineszenz (Kathodothermolumineszenz). Gobrecht H., Hahn Dietrich, Scheffler K.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 202—209 (нем.)

Обнаружено, что в процессе нагревания ряда фосфоров с различными механизмами свечения от 100 до 300° K при одновременном непрерывном возбуждении катодными лучами (5 *кв*) интенсивность свечения *I* падает по кривой, имеющей один или более максимумов. Это явление, аналогичное электротермолюминесценции (РЖХим, 1955, 31135), названо катодотермолюминесценцией (КТЛ). При охлаждении фосфора

в тех же условиях *I* монотонно возрастает до исходного значения. Кривые КТЛ сравнивались с кривыми термовысвечивания (ТВ) тех же фосфоров, возбужденных при 100° К катодными лучами (необходима гораздо более высокая сила тока в пучке, чем для КТЛ). Все фосфоры делятся на 3 группы: 1) фосфоры, у которых положения пиков ТВ совпадают с пиками КТЛ (силикаты Ba и Ca, сульфат Pb — Ba, ZnCdS-Ag (Zn : Cd = = 6 : 4), ZnS-Mn); 2) фосфоры с неполным совпадением пиков ТВ и КТЛ, а именно: а) число пиков КТЛ больше числа пиков ТВ (ZnO-Zn, ZnCdS-Ag (Zn : Cd = 5 : 5 или 3 : 7), ZnS-Cu, ZnS-Zn), б) число пиков КТЛ меньше числа пиков ТВ (фосфат Ca, галофосфат); 3) фосфоры, не дающие пиков ТВ и пиков КТЛ (арсенат Mg, ZnS, прокаленный в высоком вакууме, MgO). Пики КТЛ совпадают с пиками на кривой электролюминесценции. Скорость нагревания фосфора, а также напряжение и плотность тока в электронном пучке не влияют на кривую КТЛ. Рассмотрены возможные объяснения эффекта КТЛ: размножение электронов, термически возбужденных с уровней локализации в зону проводимости, и последующая ударная ионизация активатора; взаимодействие преимущественных уровней локализации с зоной проводимости и активатором при т-рах, соответствующих пикам КТЛ.
А. Хейнман

53804. Исследование кинетики физико-химических явлений на поверхности металлических электродов дуги. Золотухин Г. Е., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 163—181

Разработан метод эксперим. определения теплопроводности металлов и сплавов, с использованием в качестве источника тепла дуги переменного тока. Получены значения коэф. теплопроводности x в *кал/см сек град*: для Ag 0,99; Cu 0,90; Pd 0,170; Pt 0,169; Fe 0,147, совпадающие с литературными данными. Показано, что окисная пленка на поверхности электродов (Cu) препятствует перемещению тепла с поверхностного слоя вглубь электрода. В окисной пленке, образующейся на поверхности электродов из сплавов Cu с Pt, Pd или Rh, содержание Pt, Pd или Rh пониженное. В сплавах Pt-Fe и Cu-Pb окисная пленка обогащена, соответственно, Fe и Pb. Для Pt с примесью Pd, Rh, Ir, Ru или Au; Au с примесью Pt, Pd, Rh или Ru, а также для сплавов Pd-Rh с уменьшением межэлектродного расстояния возрастает относительная конц-ия легкоплавкой компоненты в межэлектродном пространстве.
О. Крылов

53805. К вопросу о полупроводниковых свойствах соединений элементов I—III групп периодической системы. Жюно, Мозер (Zur Frage der Halbleitung in Verbindungen von Elementen der I. bis. III. Gruppe des periodischen Systems. Junod P., Mooser E.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 194—196 (нем.)

С точки зрения представлений о специфич. полупроводниковом типе связи (РЖХим, 1957, 7312) обсуждаются свойства соединений элементов первых трех групп периодической системы. Так как для появления полупроводниковых свойств необходимо наличие ковалентных связей, при которых происходит заполнение *S*- и *p*-оболочек, то эти свойства наблюдаются лишь если в состав соединения входят элементы IV—VII групп. В случае InSb заполнение оболочек In происходит за счет перехода к нему одного электрона от Sb. Аналогичное явление частично имеет место в LiIn, в котором решетка In имеет структуру алмаза. Однако наличие в этом соединении также ненасыщенных связей Li — Li и Li — In приводит к тому, что это в-во имеет металлич. свойства, в частности металлич. температурный ход. уд. сопротивления. Аналогичные свойства имеет соединение MgTl и изоморфные ему соединения II и III групп. Сделан вывод, что несмотря на типичное полупроводниковое строение соединений элементов I, II, III групп, они не могут обладать полупроводниковыми свойствами.
К. Толпыго

53806. Исследование фотопроводимости поликристаллического селенида-кадмия под действием гамма- и рентгеновских лучей. Талыби М. А., Абдуллаев Г. Б., Алиярова З. А., АзәрбССР элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 12, 3—15 (рез. азерб.)

Обнаружена высокая чувствительность фотосопротивлений из поликристаллич. CdSe к γ- и рентгеновскому излучению.
А. Хейнман

53807. Электропроводность монокристаллов BaO при различных температурах и концентрациях избыточного Ba. Доллофф (Electrical conductivity of barium oxide single crystals as a function of temperature and excess barium density. Dolloff R. T.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 12, 1418—1426 (англ.)

В интервале 500—1000° К измерена проводимость σ прозрачных кристаллов BaO и кристаллов, окрашенных в синий цвет избыточным Ba в конц-ии $0,3—6 \cdot 10^{17}$ атомов в 1 *см*^{3}. Избыток Ba вводили нагреванием в парах Ba различного давления при 1200°. Спектр поглощения окрашенного кристалла измерен в области 4000—15 000 Å. Он состоит из интенсивной полосы при 2,0 *эв*, слабой полосы при 1,2 *эв* и «хвоста» основного поглощения. Конц-ия избыточного атомарного Ba вычислялась по ф-ле Смакула для полосы при 2,0 *эв*; σ прозрачных кристаллов достигает 10^{-4} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 1000° К, а σ окрашенных кристаллов возрастает от $3 \cdot 10^{-8}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ при 500° К до 1 *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ при 900° К (максим. значение). Наклон кривых $\lg\sigma = f(1/T)$ и σ макс. возрастает с избытком Ba. Конц-ия электронов проводимости, вычисленная из данных $\sigma_{макс.}$, близка к конц-ии атомов Ba, определенной оптически. Это показывает, что каждый избыточный атом Ba поставляет не менее одного электрона проводимости при т-ре $> 900°$ К.
А. Хейнман

53808. О магнитной восприимчивости щелочных металлов. Аппель (Zur magnetischen Suszeptibilität der Alkalimetalle. Appel J.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 7, 613—615 (нем.)

Анализируя опытный материал, автор приходит к выводу, что диамагнитная составляющая восприимчивости электронов проводимости в щел. металлах меньше, чем это следует из теории свободных электронов Ландау — Пайерлса. Приведены данные расчета диамагнитной составляющей на основе теории, учитывающей некоторую связанность электронов проводимости.
Я. Дорфман

53809. Структура и магнитные свойства Co_3O_4 и $ZnCo_2O_4$. Коссе (Structure and magnetic properties of Co_3O_4 and $ZnCo_2O_4$. Cossee P.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 8, 1089—1096 (англ.)

Измерена парамагнитная восприимчивость χ Co_3O_4, $ZnCo_2O_4$ и смешанных кристаллов $ZnAl_2O_4$-$ZnCo_2O_4$; результаты приведены в таблицах и в графиках. Для объяснения очень малых величин магнитных моментов μ этих соединений высказано предположение, что ионы Co^{3+} в этих структурах типа шпинели расположены в октаэдрич. междуузлиях и ковалентно связаны, как в других комплексных соединениях Co(3+). Это предположение приводит к несколько завышенному значению 4,7 μ_B для иона Co^{2+} в Co_3O_4. Такое значение μ для Co^{2+} и слабый парамагнетизм $ZnCo_2O_4$ могут быть обусловлены незначительным дефицитом кислорода или малой энергетич. разницей между диамагнитным и парамагнитным состояниями Co^{3+}.
Резюме автора

53810. Магнитные свойства коллоидной окиси никеля. Ричардсон, Миллиган (Magnetic properties of colloidal nickelous oxide. Richardson James T.,

Milligan W. O.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1289—1294 (англ.)

В интервале 4—550° К измерены магнитные восприимчивости χ образцов NiO с размерами кристаллов 80—2000 А. Образцы с кристаллами размером ∾2000 А имеют χ, типичную для антиферромагнетиков с т-рой Нееля 523° К. Для образцов с размерами кристаллов ∾100—200 А χ совпадает с χ для больших кристаллов выше т-ры Неэля, но имеет максимум при более низких т-рах. Кривые χ для колл. NiO напоминают кривые, полученные другими авторами для некоторых сульфидов Fe и Cr. Авторы считают, что магнитные свойства колл. NiO объясняются малыми размерами кристаллов и связанным с этим увеличением уд. поверхности, что приводит к уменьшению числа ближайших магнитных соседей. χ чистой гидроокиси Ni следует закону Кюри — Вейсса $[\chi_м = 1{,}07/(T-36)]$ от 300 до 90° К. Ниже 90° К χ возрастает более медленно до величины ∾$2000 \cdot 10^{-6}$ при 4° К и наблюдается некоторая зависимость χ от поля. Из резюме авторов

53811. Магнитная восприимчивость монокристаллов NiO и CoO. Сингер (Magnetic susceptibility of NiO and CoO single crystals. Singer J. R.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 4, 929—932 (англ.)

Магнитная восприимчивость χ монокристалла NiO изотропна ниже т-ры Кюри, это может быть объяснено двойникованием или наличием доменной структуры внутри кристалла. Сжатие кристалла вдоль направления [111] во время отжига приводит к появлению анизотропии χ с максим. и миним. величинами при приложении поля соответственно параллельно и перпендикулярно направлению сжатия. Это может быть объяснено тем, что при сжатии часть спинов поворачивается и устанавливается в плоскостях, перпендикулярных оси сжатия; такое объяснение согласуется с результатами нейтронографич. исследования. Антиферромагнитная восприимчивость монокристалла CoO уменьшается вдоль одной грани куба и остается приблизительно постоянной вдоль других двух направлений [100] при т-рах < 77° К. При т-рах жидкого гелия восприимчивость увеличивается для всех направлений [100]. Резюме автора

53812. О магнитной восприимчивости хрома. Сообщение II. Вагенкнехт (Zur Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität des Chroms. II. Mitt. Wagenknecht Friedrich), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 5-6, 332—337 (нем.)

Сообщение I см. РЖХим, 1954, 26762. А. Н.

53813. Замечание к статье: Вагенкнехт «О магнитной восприимчивости хрома». Лингельбах (Bemerkung zu der vorangehenden Mitteilung von F. Wagenknecht: Zur Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität des Chroms II. Lingelbach R.), Z. Phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 5-6, 338—339 (нем.)

Дискуссионная статья. См. также РЖХим, 1956, 42501.

53814. Заключительные соображения к предыдущей статье Вагенкнехта и к замечанию Лингельбаха «О магнитной восприимчивости хрома». Вагенкнехт (Schlußwort zu der vorangehenden Mitteilung von F. Wagenknecht und zu der Bemerkung von. R. Lingelbach. Zur Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität des Chroms II. Wagenknecht Friedrich), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 5-6, 340—341 (нем.)

Дискуссионная статья. См. предыдущие рефераты. А. Н.

53815. Парамагнитный резонанс в хромовометиламиновых квасцах. Бейкер (Paramagnetic resonance in chromic methylamine alum. Baker J. M.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B 69**, № 6, 633—641 (англ.)

Повторно исследован спектр парамагнитного резонанса хромиметиламиновых квасцов вследствие расхождения в величине штарковского расщепления между данными, полученными методом парамагнитного резонанса и другими низкотемпературными измерениями. Найдено, что кристаллич. электрич. поле тригональной симметрии, действующее на ион Cr^{3+}, подвергается изменению ниже ∼160° К, переходя в ромбич. симметрию. Штарковское расщепление равно $0{,}178 \pm 0{,}002$ *см*$^{-1}$, т. е. немного больше величины, найденной ранее методом парамагнитного резонанса. Измерения ширины линии показывают, что это расхождение, вероятно, не вызвано обменным взаимодействием. Резюме авторов

53816. Замечания о недавних измерениях парамагнитного эффекта в олове. Мейснер (Remarks on recent measurements of the paramagnetic effect in tin. Meissner Hans), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 39—40 (англ.)

Показано, что измерения Сибуя и Танума (РЖХим, 1956, 21837) скорее подтверждают, чем опровергают утверждение, что максимум проницаемости в парамагнитном эффекте при данных величине тока $\dot{I}$ и внешнем поле H имеет место при такой т-ре, когда полное магнитное поле на поверхности образца равно крит. полю. Ур-ния $\dot{I}_0 = \xi\gamma^* d\,(T_c - T)/4$ и $H_0 = \xi(T_c - T) - 4\dot{I}_g/\mu^* d$ следуют, как первое приближение, из утверждения, что максимум восприимчивости зависит только от $\mu = 4\,(\dot{I} - \dot{I}_g)/Hd$. Резюме автора

53817. Магнитная восприимчивость α-MnS. Баневич, Линдсей (Magnetic susceptibility of α MnS. Banewicz John J., Lindsay Robert), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 318—320 (англ.)

Магнитная восприимчивость χ порошкообразного образца α-MnS измерена при т-рах 90—800° К абс. методом Гуи. Т-ра Неэля равна 154° К. Термич. гистерезис отсутствует, и χ не зависит от поля в полях 2000—3000 *э*. Между т-рой Неэля и 300° К $\theta = 490°$ К и $C_M = 4{,}40$; выше 400° К эти константы соответственно равны 380° К и 3,90. Из резюме авторов

53818. Парамагнитный резонанс и поляризация ядер в металлах. Лифшиц, Азбель, Герасименко (Paramagnetic resonance and polarization of nuclei in metals. Lifshitz I. M., Azbel M. Ya, Gerasimenko V. I.), Phys. and Chem. Solids, 1956, **1**, № 3, 164—174 (англ.)

Путем совместного решения ур-ния Максвелла и кинетич. ур-ния для оператора плотности электронов металла, учитывающего столкновения электронов с перебросом и без переброса спина, авторы показали возможность методом Оверхаузера поляризовать спины ядер в толстых слоях металла на глубине δ (эфф.) $\approx$ $\approx 10^{-2} - 1$ *см*, значительно превышающей глубину скин-слоя $\delta \approx 10^{-4} - 10^{-6}$ *см*). Показано также, что при парамагнитном резонансе должна наблюдаться селективная прозрачность пленки металла для поляризованной по кругу волны резонансной частоты; для этой волны коэф. прохождения может быть на несколько порядков больше коэф. вне резонанса. К. Валиев

53819. Антиферромагнетизм и антиферромагнитный резонанс в $CuBr_2 \cdot 2H_2O$ при 9800 *Мгц*. Датэ (Antiferromagnetism and antiferromagnetic resonance in $CuBr_2 \cdot 2H_2O$ at 9800 Mc/sec. Date M.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 623—624 (англ.)

Исследован антиферромагнитный резонанс в монокристалле $CuBr_2 \cdot 2H_2O$ (I) при т-ре жидкого гелия. I изоморфен $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (II), и эксперим. результаты аналогичны результатам для II. Однако резонансное поле сдвигается в сторону бо́льших полей, и это сле-

дует рассматривать, как результат действия более сильного мол. поля, чем в II. Т-ра Нэеля для II лежит, по-видимому, между 5 и 6,5° K. Резюме автора

53820. **Эффект Холла и изменение сопротивления висмута в магнитном поле. Еременко В. В.**, Физ. металлов и металловедение, 1956, **3**, № 3, 448—459

Проведено совместное исследование эффекта Холла и сопротивления в магнитном поле на монокристаллах Bi в области т-р 64—290° K. Исследование анизотропии проведено при двух ориентациях измерительного тока: параллельно тройной кристаллографич. оси и параллельно одной из бинарных кристаллографич. осей. Из полученных эксперим. данных вычислены значения подвижностей и конц-ий подвижных зарядов в Bi. Резюме автора

53821. **Магнитострикция смесей железо-носитель. Фоглер** (Längenänderungen von Eisen-Trägerstoff-Gemischen im Magnetfeld. Vogler Gerold), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 6, 360—361 (нем.)

53822. **Получение, свойства и применение синтетических драгоценных камней. Эспиг** (Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von synthetischen Edelsteinen. Espig Hermann), Chem. Technik, 1957, **9**, № 2, 90—93 (нем.)

Обзор. Библ. 7 назв.

53823. **Некоторые формы роста кристаллов Cd. Блага** (Einige Wachstumsformen von Cd-Kristallen. Blaha Friedrich), Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1956, Abt. 2, **164**, № 8-10, 443—453 (нем.)

Исследованы формы роста кристаллов Cd (99,999%), выращенных из пара и расплава. Кристаллы, выращенные из газообразной фазы при большом пересыщении, имеют сферич. форму. При меньших пересыщениях образуются полиэдры с гранями $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{123\bar{1}\}$ и др. Кристаллы Cd, вытянутые из расплава, покрыты гранями $\{0001\}$, $10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$. На гранях отчетливо видны слои роста (толщиной 0,03 μ) клинообразной формы. Обсуждается возможный механизм возникновения клинообразных слоев роста. Е. Понятовский

53824. **Новый тип кристаллов сульфида цинка. Аддамьяно** (A new type of zinc sulphide crystals. Addamiano Arrigo), Nature, 1957, **179**, № 4557, 493—494 (англ.)

При сублимации люминесцентно чистого ZnS (I) в атмосфере H_2 обнаружены спиралевидные кристаллы I, отличающиеся от ранее описанных спиральных кристаллов (РЖХим, 1955, 15894). Предварительно I прокаливали в струе H_2S при 700° для удаления следов ZnO и S, так как непрокаленный I образует при тех же условиях сублимации гексагон. иголочки. В. Глазков

53825. **О «телах растворения» и анизотропии скорости растворения кристаллов Bi. Ямамото, Ватанабэ** (On the solution-body phenomenon and anisotropy of solution rate in bismuth crystals. Yamamoto Mikio, Watanabé Jirô), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1954, **A 6**, № 3, 233—243 (англ.)

53826. **Стереографическое построение для определения угла оптических осей. Паркер** (A stereographic construction for determining optic axial angles. Parker Robert L.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 11-12, 935—939 (англ.)

Предложена новая номограмма для определения угла между оптич. осями (2 V), основанная на графич. решении ур-ния: $\operatorname{tg}^2 V = n_z^2(n_y^2 - n_x^2) / n_x^2(n_z^2 - n_y^2)$ Приведен пример расчета угла 2 V для S. С. Бацанов

53827. **Ставролит из россыпей прииска Светлого на Южном Урале. Свяжин Н. В.**, Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 115—119

Изучены законы двойникования и распространенность срастаний разного типа у ставролита (I) названного месторождения. Впервые описаны четверники I. Исходя из наличия и распределения пойкилитовых включений, не связанных с определенными кристаллографич. направлениями, автор считает, что I кристаллизовался в виде порфиробластов в сланцеватой кварцевой породе до образования слюды и не обладает определенной ориентировкой в породе. В. Александров

53828. **Обнаруженные эффекты «световых фигур» и развитие кристаллических граней при химическом травлении кристаллов сплава никель-хром. Ямамото, Ватанабэ** (Light-figure phenomena revealed and crystal faces developed by chemically etched nickel-copper alloy crystals. Yamamoto Mikio, Watanabé Jirô), Sci Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A 8**, № 2, 125—133 (англ.)

53829 Д. **Исследование люминесценции примесных молекулярных кристаллов нафталин-антрацен. Вишневский В. Н.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Львовск. ун-т, Львов, 1957

См. также: Структура Sr_2JrO_4 54130. Люминесценция кристаллов 53672—53676. Ферриты 54140. Метод обратной съемки от плоского шлифа 55060.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

53830. **Третий вириальный коэффициент для межмолекулярных потенциалов с жесткими сферами. Олдер, Попл** (Third virial coefficient for intermolecular potentials with hard sphere cores. Alder B. J., Pople J. A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 325—328 (англ.)

Предлагается область интегрирования в выражении для третьего вириального коэф. $C(T) = -(N^2 / 3v\Omega) \times \times \iiint f_{12} f_{22} f_{31} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \, d\tau_3$ разбить на 4 части: 1) все r_{12}, r_{23}, $r_{31} < a$; 2) только одно из $r_{ij} > a$; 3) только одно из $r_{ij} < a$; 4) все $r_{ij} > a$ (здесь $f_{ij} = \exp(-\Phi_{ij} / kT) - 1$ и $\Phi_{ij}(a) = +\infty$, Ω — множитель, зависящий от величины интеграла по угловым координатам молекулы-при центральных силах $\Omega = 1$). Тогда $C = C_1 + C_2 + + C_3 + C_4$, где в интегралах для C_i некоторые $f_{ik} \equiv -1$. Если Φ_{ij} представим в виде линейных комбинаций обратных степеней r_{ik}, то, разлагая f_{ik} по степеням $(-1 / kT)$, можно свести вычисление C к вычислению стандартных интегралов трех типов. В теории может быть учтена зависимость Φ_{ij} от углов: разложение Φ_{ij} в этом случае есть последовательный учет мультиполей. Показано, каким образом в рамках теории мо́гут быть учтены квантовые поправки и рассчитаны свойства смесей. Случай, когда Φ_{ij} представима в форме (12—6) Леннард — Джонса, рассмотрен подробно: учет жесткосферической части потенциала приводит к существенному увеличению C при высоких т-рах. Стандартные интегралы табулированы. Л. Малкин

53831. **О зависимости поглощения звука в жидкостях от давления. Либерман** (On the pressure dependence of sound absorption in liquids. Libermann Leonard), J. Acoust. Soc. America. 1956, **28**, № 6, 1253—1255 (англ.)

Принимая, что объем жидкости определяется однозначно распределением ее молекул между двумя возможными состояниями (плотная и рыхлая упаковки), переход между которыми уподобляется мономолекулярной хим. р-ции, получены: 1) ур-ние состояния

(I), содержащее 2 постоянные, определяемые на основании опытных данных о зависимости объема жидкости от давления, выражение коэф. объемной вязкости (Ф) и зависимости его от давления для подобной жидкости. В случае воды (I) удовлетворительно передает наблюдаемую зависимость объема от давления, расчет Ф согласуется с опытом, насколько этого можно ожидать при сделанных допущениях. С использованием вычисленных значений и табличных данных о коэф. сдвиговой вязкости рассчитаны в удовлетворительном согласии с опытом коэф. поглощения звука в воде при 0° в интервале давлений до ~ 2000 *кг/см²*. Аналогичный расчет для этилового спирта указывает на необходимость в этом случае учитывать зависимость константы скорости р-ции перехода молекул из одного состояния жидкости в другое от давления.

Б. Кудрявцев

53832. **Время запаздывания при диффузии. Фриш** (The time lag in diffusion. Frisch H. L.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 93—95 (англ.)

Под временем запаздывания L автор понимает промежуток времени между тем моментом, когда газ приходит в соприкосновение с мембраной по одну ее сторону, и моментом, когда по другую сторону мембраны возникает постоянная скорость потока. Для оценки L одномерное ур-ние диффузии $dc/dt-(d/dx\{D(c)dc/dt\}=0$ решается с условиями: $c(x,0)=0$ для $x>0$, $C(0,\ t)=c_0$ для $t>0$, $C(1,\ t)=0$ для $t>0$. Здесь $c(x,\ t)$ обозначает конц-ию газа на расстоянии от одной поверхности мембраны, $0<x<1$, так что $x=1$ есть ур-ние другой ее поверхности. Найдено $L=\int_0^1 xc \ldots {}^{c_s} D(u)\,du$, где $c_s(x)$ — конц-ия для стационарного состояния, находимая, как показано, квадратурой. В частных случаях общая ф-ла дает результаты, совпадающие с опубликованными ранее.

Л. Малкин

53833. **Растягивающие напряжения в струе вязкоупругой жидкости. II. Гейвис, Гилл** (Tensile stress in jets of viscoelastic fluids. II. Gavis Jerome, Gill Stanley Jensen), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 353—362 (англ.; рез. франц., нем.)

Теоретически и экспериментально рассмотрен вопрос о рассасывании растягивающих напряжений в струе вязко-упругой жидкости, описанный ранее (часть I, РЖХим, 1957, 15582).

В. Кушнер

53834. **Таблицы показателя преломления стандартного воздуха и коэффициента рэлеевского рассеяния для области спектра 0,2—20,0 μ; приложение к атмосферной оптике. Пендорф** (Tables of the refractive index for standard air and the Rayleigh scattering coefficient for the spectral region between 0,2 and 20.0 μ and their application to atmospheric optics. Penndorf Rudolf), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 2, 176—182 (англ.)

53835. **Вторые вириальные коэффициенты бензола (45—350°) и *н*-гептана (85—350°). Мюнце, Вебер** (Die zweiten Virialkoeffizienten von Benzol und n-Heptan zwischen 45 bzw. 85 und 350° C. Münze Rudolf, Weber Ulrich von), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 4, 85 (нем.)

Измерены вторые вириальные коэф. $B(T)$ паров бензола (при плотностях $0{,}729\cdot10^{-2}$ — $2{,}083\cdot10^{-2}$ *моль/л*) и *н*-гептана ($0{,}926\cdot10^{-2}$ — $1{,}314\cdot10^{-2}$ *моль/л*). Т-ры Бойля соответственно равны 290 и 315°, что несколько выше теоретич. оценок. Отмечается, что постановка вопроса в статистич. теории, в результате которой приходят к выводу о слабой зависимости $B(T)$ от формы молекул, недостаточна для объяснения поведения паров.

Л. Малкин

53836. **Диффузия паров этилендибромида в воздухе. Колл** (The diffusion of ethylene dibromide vapour in air. Call F.). J. Sci. Food and Agric., 1957, **8**, № 2, 86—89 (англ.)

Измерен коэф. диффузии этилендибромида. Вычисления проводились по ур-нию Стефана (Stefan S. B., Akad. Wiss. Wien, 1871, **63**, 11, 63). Для сухого воздуха средние от нескольких измерений значения при 760 *мм* рт. ст. равны (в скобках т-ра): 0,08131 (20,0); 0,07778 (15,8); 0,07360 (7,1); 0,07078 (0,0); для влажного воздуха (100° R. H.): 0,08077 (20,00); 0,07690 (15,00). Присутствие CO_2 также слабо сказывается на величине коэф. диффузии.

Л. Малкин

53837. **О дырочной структуре расплавленных фторидов. Заржицкий** (Sur la structure «lacunaire» des fluorures fondus. Zarzycki Jerzy), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 758—760 (франц.)

Изучены спектры рентгеновской диффракции расплавленных фторидов Li, Na и K с применением диффракционной камеры, описанной ранее (РЖХим, 1956, 26096). В жидком состоянии наблюдается последовательность межатомных расстояний, соответствующих кристаллам. Координационные числа для расплавленных фторидов: Li 3,7 (860°); Na 4,1 (1000°); K 4,9 (870°); для кристаллов всех трех в-в. Структура расплавленных фторидов соответствует теории «дырок». Ближний порядок тот же, что для кристаллов, но среднее число ионов, соседних с данным, меньше. Значительное увеличение объема при плавлении объясняется большой долей дырок в жидкой решетке.

Б. Анваер

53838. **Некоторые физические свойства расплавленного и переохлажденного треххлористого галлия. Гринвуд, Уэйд** (Some physical properties of molten and supercooled gallium trichloride. Greenwood N. N., Wade K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 349—356 (англ.)

Известными методами исследовались свойства жидкого $GaCl_3$ выше и ниже точки плавления 77,75°. Кривая $\lg\eta - 1/T$ (η — вязкость, T — абс. т-ра) вблизи точки плавления (при $\sim 81°$) претерпевает легкий излом (так, что кривая обращена выпуклостью в сторону от оси $1/T$), обуславливающий незначительное отклонение от линейности. В интервале 71,0—140,3° плотность d (*г/мл*) связана с т-рой t соотношением $d = 2{,}0531 - 0{,}00209\ (t-78)$, а поверхностное натяжение (в *дн/см*) — соотношением $\gamma = 27{,}3 - 0{,}105\ (t-78)$. Свойства $GaCl_3$ в точке плавления табулированы. В интервале 70—130° парахор постоянен и равен $392{,}0 \pm 0{,}4$ в ед. Согдена.

Л. Малкин

53839. **Теплоемкость некоторых жидкостей. Гаррисон, Молуин-Хьюз** (The heat capacities of certain liquids. Harrison D., Moelwyn-Hughes E. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1217, 230—246 (англ.)

Найдены следующие значения C_p (*кал/моль град*; числа до точки с запятой; метод: измерение электрич. энергии, подводимой в калориметр) и адиабатич. сжимаемости k_s^0 ($k_s^0\cdot10^6$ в *атм*$^{-1}$, числа после точки с запятой; метод: Tyrer D., J. Chem. Soc., 1914, 2534). CCl_4 30,81 (254,4), 31,31 (303,3); 54,8 (253,0), 72,5 (293,2); $CHCl_3$: 26,28 (245,9), 27,24 (303,2); 51,1 (252,1), 68,0 (293,2); CH_2Br_2: 25,05 (244,9), 24,69 (284,1); 25,21 (303,2), 35,9 (252,4), 44,0 (293,2); CH_3J: 19,52, (243,4), 19,25 (274,5), 19,95 (303,2); 48,9 (252,4), 63,8 (293,2). Числа в скобках всюду указывают соответствующие т-ры. Для CCl_4 и $CHCl_3$ C_p изменяется с T линейно, для двух остальных в-в достигает минимума (вторые числа). На основе полученных данных и термодинамич. соотношений вычислены и табулированы C_v, $C_p - C_v$, изотермич. сжимаемости, мол. объемы, коэф. объемного расширения в интервале 240—300° (для CCl_4 250—300°) и C_v как функция V для CCl_4, $CHCl_3$, H_2O, CS_2,

Hg (последние 3 в-ва по литературным данным). Анализируются вклады в теплоемкость движения центра тяжести молекулы, внутренних колебаний, вращений вокруг осей, проходящих через центр тяжести молекулы, и изменения структуры жидкости; при многоатомных молекулах представление о вращении молекул вокруг некоторого избранного направления оказывается полезным для оценки теплоемкости. Л. М.

53840. Действие однородного электрического поля на распространение тепла в жидких диэлектриках. Маскареньяс (The action of homogeneous electrical fields upon the heat transmission of liquid dielectrics. Mascarenhas S.), Anais. Acad. brazil. ciênc., 1956, **28**, № 1, 99—105 (англ.)

На приборе, состоящем из двух горизонтальных пластин, между которыми поддерживается определенная разность т-р и потенциалов, а зазор между пластинами заполнен исследуемой жидкостью, установлена справедливость соотношения: $k = 4{,}69 + 2{,}8 \cdot 10^{-4}E - 1{,}3 \cdot 10^{-8}E^2$ (k — теплопроводность олеиновой к-ты в *кал/см град сек*, E — напряженность поля в *в/см*). Л. Малкин

53841. Влияние электрического поля на теплопроводность жидких диэлектриков. Маскареньяс, Маскареньяс, Феррейра-ди-Соза, Рабеллу (Thermal conduction of liquid dielectrics under the influence of electrical fields (fatty acids). Mascarenhas S., Mascarenhas Y., Ferreira de Souza M., Rabello R. F.), Anais Acad. brasil. cienc., 1956, **28**, № 1, 95—98 (англ.)

Экспериментально показано, что теплопроводность стеариновой, пальмитиновой и олеиновой к-т, находящихся в цилиндрич. сосуде с цилиндрич. коаксиальными электродами (так, что градиент т-ры коллинеарен напряженности поля), растет с увеличением поля. Результаты представлены графиками. Л. Малкин

53842. Определение вязкости нормальной компоненты жидкого гелия II из опытов по измерению теплопроводности. Грунау, Полл, Делсинг, Гортер (The viscosity of the normal part of liquid helium II from heat conduction experiments. Groenou A. Broese van, Poll J. D., Delsing A. M. G., Gorter C. J.), Physica, 1956, **22**, № 10, 905—910 (англ.)

В приборе, использовавшемся для измерения теплопроводности He II в узких щелях Винкелом и др. (РЖХим, 1956, 15494), определена зависимость теплопроводности от ширины щели h при более низких, чем ранее, т-рах (до 1,1° К). В данные измерений вводилась поправка на теплопроводность стекла, зависящую от т-ры как $T^{1,3}$ (Bijl A., Physica, 1948, **14**, 684). Найдено, что при всех т-рах теплопроводность пропорциональна h^3 в соответствии с известной ф-лой. Это дает возможность вычислить нормальную вязкость η_n как функцию т-ры. Определенная таким путем кривая $\eta_n(T)$ характеризуется минимумом вблизи 1,6—1,7° К и подъемом при более низких т-рах (при 1,1° К примерно на 50% по сравнению со значением η_n в минимуме). Результаты согласуются с данными о η_n, полученными К. Н. Зиновьевой (РЖФиз., 1956, 13118), и указывают на отсутствие влияния эффектов, связанных с возрастанием длины свободного пробега фононов в He II при низких т-рах. Р. А. И.

См. также: Структура жидкостей 53710, 53711. Физические характеристики жидкостей: опред. уд. теплоемкости «идеальной жидкости» 53870; теплоты испарения 53842; серная к-та 53713; жидкий Ar 53872; жидкий Ne 53875. Строение стекла 55116. Физ. св-ва стекла 55117—55119

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

53843. Периоды полураспада Ce^{144}, Co^{58}, Cr^{51}, Fe^{55}, Mn^{54}, Pm^{147}, Ru^{106} и Sc^{46}. Шуман, Джонс, Мьюхертер (Half-lives of Ce^{144}, Co^{58}, Cr^{51}, Fe^{55}, Mn^{54}, Pm^{147}, Ru^{106} and Sc^{46}. Schuman R. P., Jones M. E., Mewherter A. C., Mrs), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 3-4, 160—163 (англ.)

Ce^{144} был выделен из продуктов деления. Co^{58} получен по р-ции $Ni(n, p)$. В одной пробе произведено отделение от Ni экстракцией $Co(SCN)_3$ смесью 50% амилового спирта и 50% этилового эфира и осаждением $K_3Co(NO_2)_6$. Cr^{51} получен по р-ции (n, γ), очищен экстракцией надхромовой к-ты этиловым эфиром, отгонкой CrO_2Cl_2 и осажден в виде $BaCrO_4$. Fe^{55} получен из обогащенного Fe^{54} по р-ции (n,γ). Mn^{55} получен по р-ции Fe^{54} (n,p) и очищен осаждением MnO_2. Pm^{147} выделен из продуктов деления вместе с Sm^{151} и Eu^{155}. Ru^{106} очищен и выделен на Pt-пластинке электроосаждением. Sc^{46} получен по р-ции (n, p) из TiO_2, отделен от Ti экстракцией с теноилтрифторацетоном. Получены следующие значения $T_{1/2}$: Ce^{144} 284,5 ± 1,0 дня, Co^{58} 71,3 ± 0,2 дня, Cr^{51} 27,8 ± 0,1 дня, Fe^{55} 2,6 ± 0,02 года, Mn^{54} 278 ± 5 дней, Pm^{147} 2,66 ± 0,02 года, Ru^{106} 366,6 ± 0,9 дня, Sc^{46} 84,1 ± 0,3 дня. В. Левин

53844. Деление и излучение нейтронов торием и ураном под действием гамма-излучения. Гиндлер, Хёйзенга, Шмитт (Photofission and photoneutron emission in thorium and uranium. Gindler J. E., Huizenga J. R., Schmitt R. A.). Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 425—433 (англ.)

Экспериментально (радиохимически) определены зависимости выходов р-ций (γ, f) и (γ, n) от энергии γ-лучей для Th^{232} и U^{238}: отношение $\sigma(\gamma, f)/[\sigma(\gamma, f) + \sigma(\gamma, n)]$ для E_γ от 8 до 11 *Мэв* равно ~0,08 для Th и ~0,2 для U. В. Левин

53845. Поиски изотопа O^{20}. Катков, Хьюдис (Search for O^{20}. Katcoff S., Hudis J.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 5, 253—254 (англ.)

Предпринята попытка получить по р-ции O^{18} $(\alpha, 2p)$ O^{20} (1) изотоп O^{20}. Обогащенные O^{18} (до 1,5%) MgO и H_2O облучали α-частицами с энергией 40 *Мэв*. Активность воды после растворения облученной MgO в HCl и многократной перегонки составила < 0,8 имп/мин в канале 1,53—1,73 *Мэв*. Активность Mg^{28} 3,6 · 10^6 имп/мин. Из этих данных следует, что для O^{20} $T_{1/2}$ должен быть либо больше 150 лет, либо меньше 10 мин. Измеримой активности O^{20} в кислороде, пропускаемом через мишень — H_2O, найдено не было. Из этого авторы делают заключение, что возможный $T_{1/2}O^{20}$ составляет 1 сек. — 10 мин., если сечение р-ции (1) меньше нескольких *мбарн*. Л. Сазонов

53846. Радиохимическое определение скорости спонтанного деления урана и содержания Ba^{140} в природе. Курода, Эдуардс (Radiochemical measurement of the natural fission rate of uranium and the natural occurrence of Ba^{140}. Kuroda P. K., Edwards R. R.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 345—348 (англ.)

Из 4540 *г* уранилацетата выделен Ba в виде сульфата, переведен в карбонат и очищен повторными осаждениями $Fe(OH_3)$ и Ba в виде $BaCO_3$ и $Ba(NO_3)_2$. Затем из р-ра Ba выделен La^{140} на носителе $Fe(OH)_3$, потом осажден в виде оксалата на носителе Nd. По активности оксалата вычислена равновесная конц-ия Ba^{140} в исходной урановой соли — (1,6 ± 0,1) · 10^{-14} *кюри/г* U^{238}, что соответствует $T_{1/2}$ деления (5,9 ± 0,4) · 10^{15} лет, если выход Ba^{140} на деление равен 6,1%. В. Левин

53847. **Выделение радиоактивного теллура без носителя с помощью хроматографии на бумаге. Мазумдар, Ледерер** (The separation of carrier — free tellurium tracers by paper chromatography. Mazumdar A. S. Ghosh, Lederer M.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 3, № 6, 379—383 (англ.)

Лучшие результаты при отделении Te (4+) от радиоактивного Zr и от макроколичеств Cu (носитель) методом хроматографии на бумаге достигнуты при промывке бутанолом, насыщ. 20%-ной HBr (R_f равны: Te (4+) 0,93; Te (6+) 0,11; Cu (2+) 0,20). Для отделения Te (4+) от Te (6+) лучшие р-рители: бутанол +3 н. HCl (R_f: Te (4+) 0,77; Te (6+) 0,16) или смесь 90% CH_3COCH_3, 5% H_2O+5% HCl конц. (R_f: Te (4+) 0,95; Te (6+) 0,07). Низкие R_f для Te (6+) авторы объясняют полимеризацией теллуровой к-ты. В. Левин

53848. **Отделение малых количеств витамина B_{12}, меченного Co^{60}, от неорганического Co^{60} с помощью радиохроматографии на бумаге. Хейнрих, Хеймбург** (Die radiopapierchromatographische Trennung geringer Radio-Vitamin — B_{12} — (^{60}Co—) Mengen von anorganischem ^{60}Co. Heinrich H. C., Heimburg R. G. v.), Z. med. Isotopenforsch., 1956, 1, № 1, 46—53 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан метод отделения витамина B_{12}, меченного Co^{60}, от неорганич. Co^{60} хроматографией на бумаге. Исследованы р-рители метилэтилкетон / HCl / этанол (90 : 5 : 5); коллидин (или фенол) / H_2O (10 : 2); пиридин / H_2O; бензиловый спирт / H_2O; *н*-бутанол (или вторичный бутанол) / H_2O; коллидин / уксусная к-та / H_2O; коллидин / HNO_3; лутидин / коллидин / H_2O; лутидин / H_2O; ацетон / HCl / этанол. Наилучшие результаты получены с системами метилэтилкетон / HCl (уд. в. 1,19 / этанол (90 : 5 : 5) (R для витамина и Co^{60} равны соответственно 0,0 0,86) и фенол / H_2O (10 : 2) (R_f витамина 0,96; R_f Co^{60} 0,0). В. Левин

53849. **Применение ядерной отдачи для приготовления радиоактивных изотопов без носителя. Поли, Сю** (Application du recul nucléaire à la préparation d'isotopes radioactifs sans entraineur. Pauly J., Süe P.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 1, 22—26 (франц.)

Исследованы выходы радиоизотопов без носителя при проведении ядерных р-ций, идущих без изменения атомного номера, в двухфазной дисперсной системе (первая фаза — мишень, вторая — удерживающая среда для ядер отдачи). В системе красный P — тетралин выход образующегося по р-ции (γ, *n*) P^{30} (переход в жидкую фазу) достигал 20% при энергии γ 23 *Мэв*. Для р-ции (γ, *n*) получены выходы: Cu^{62} 1% в системе CuS — тетралин; Cu^{62} 27% (без носителя 39%) в системе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — $CaCO_3$; Cu^{62} 3,5% (Cu — NaCl или $BaCl_2 \cdot 2H_2O$). По р-ции Cl (*n*, *p*) и Cl (*n*, α) выходы P^{32} 50% и S^{35} 50% (NH_4Cl — SiO_2). Для р-ции S (*n*, *p*) и S (*n*, γ) выходы P^{32} 35% (на быстрых нейтронах 75%) и S^{35} 0,26% (S — H_2O, а также S — $MgCO_3$ или $(NH_4)_2CO_3$). При этом получен P^{32} с содержанием $S^{35} < 0,3\%$. По р-ции (*d*, *p*) выход Cl^{37} 27% и Na^{24} 30% (NaCl — $CaCO_3$). Выведена ф-ла для расчета пробегов ядер отдачи (*p*) по выходу *R* изотопа в удерживающую среду: $p = (^4/_3)Rr$, где *r* — радиус частицы мишени. Приведены величины *p*, вычисленные для исследованных р-ций. Для большинства элементов *p* возрастают с энергией отдачи. В. Левин

53850. **Приготовление чистых изотопов ртути из естественной ртути путем фотосенсибилизации ртути. Пертел, Ганнинг** (Preparation of pure mercury isotopes from natural mercury by mercury photosensitization. Pertel R., Gunning H. E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 1, 219 (англ.)

Исследовалось влияние добавок бутадиена (I) к смеси $H_2O + N_2$ (общее давление 13 ± 4 *мм*), насыщенной парами Hg с естественным содержанием изотопов, на обогащение изотопов Hg^{202} HgO, образующейся при облучении смеси Hg-лампой (резонансная линия 2537 A), заполненной чистым изотопом Hg^{202}. При составе смеси 10 мол. % I + 35 мол. % H_2O + 35 мол. % N_2 содержание Hg^{202} в HgO увеличилось до 77,0% против 29,6% в естественной смеси изотопов Hg, а в отсутствие I — только до 34,9%. По мнению авторов, I подавляет вторичные р-ции, загрязняющие изотопически чистую HgO, образующуюся при облучении исходной смеси. В. Любимов

53851. **Приготовление N^{15} высокой концентрации методом химического обмена. Спиндел, Тейлор** (The preparation of highly concentrated nitrogen-15 by chemical exchange. Spindel W., Taulor T. I.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1956, 19, № 1, 3—16 (англ.)

Подробно описывается опубликованный ранее (РЖХим, 1957, 7410) способ получения 99%-ного N^{15} методом хим. обмена в системе NO (газ) — 10 *M* HNO_3. По сравнению со всеми ранее известными настоящий способ является наиболее эффективным. В. Любимов

53852. **Изучение поведения ультрамалых количеств элементов. Сообщение II. К вопросу о механизме соосаждения радиоизотопов с гидроокисями. Лаврухина А. К.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 1, 41—47

Исследовано соосаждение микроколичеств Bi^{210} с гидроокисями Fe, La, Th, Cd, а также Ce^{144} с гидроокисями Fe и Cd. Установлено, что доля осажденного микрокомпонента в большинстве случаев равна доле осажденного носителя; отклонения имеются в области, где осаждено < 20% гидроокиси носителя. Предложен механизм процесса соосаждения, основанный на представлении об адсорбции кол. частицами микрокомпонента ионов носителя, благодаря чему свойства таких частиц приближаются к свойствам кол. частиц носителя. Сообщение I, см. РЖХим, 1956, 3353. В. Левин

53853. **Химия атомов, образующихся при ядерной реакции N^{14} (*n*, *p*) C^{14} в молекуле 5,6-бензакридина. Мюксар, Пент** (Chimie des atomes résultant de la réaction nucléaire $^{14}N(n, p)^{14}C$ dans la molécule de 5,6-benzacridine. Muxart Roland, Pinte Guy), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1675—1679 (франц.)

Меченные C^{14} 5,6-бензантрацен и 5,6-бензакридин получены облучением 5,6-бензакридина нейтронами (РЖХим, 1957, 22222). В. Левин

53854. **Влияние методов подготовки образцов на воспроизводимость измерений радиоактивности. Швейцер, Элдридж** (Reproducibility of radioactive sample preparation techniques. Schweitzer George K., Eldridge James S.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 2, 189—193 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследовано влияние на воспроизводимость измерений радиоактивности способа подготовки образца: содержания твердой соли, материала подложки, pH р-ра, применения пористых подложек (бумага) и действия смачивающего реагента. Содержание соли сильно влияет на воспроизводимость для мягкого β-излучения (S^{35}), слабее для жесткого β-излучения (P^{32}) и практически не существенно для γ-излучения (Cs^{137} — Ba^{137}). Подложка из Cu и Al дает наилучшие результаты в случае β-излучения и из Cu и стали — в случае γ-излучения. Остальные исследованные факторы влияют мало. В. Левин

53855. **Новый метод приготовления тонких пленок радиоактивных препаратов. Карсуэлл, Милстед** (A new method for the preparation of thin films of radioactive material. Carswell D. J.,

Milsted J.), J. Nuclear Energy, 1957, 4, № 1, 51—54 (англ.)

Предложен метод получения равномерных тонких пленок радиоактивных в-в на металлич. дисках распылением р-ра в-ва в органич. жидкости в электрич. поле. В капилляр диам. ~ 1 *мм*, сужающийся на конце до 0,2 *мм*, заполненный ~ 5 μ*л* р-ра $UO_2(NO_3)_2$-$Am(NO_3)_3$ или $Cm(NO_3)_3$ в ацетоне, введена Pt-проволока (анод); катодом служит Pt-диск (диам. ~ 1 *см*), расположенный на расстоянии 1—2 *см* от кончика капилляра. При напряжении 4000—6000 *в* и силе тока 0,1—0,2 μ*а* в течение ~ 10 мин. осаждалось ~ 80% U^{233}, Am^{241} или Cm^{242}; осадок высушивали и изучали спектр энергий α-частиц, разрешение которого оказалось не хуже, чем в случае образцов, полученных методом вакуумного испарения. В. Любимов

53856. **Электроосаждение актинидных элементов. Го** (Electrodeposition of the actinide elements. Ko Roy), Nucleonics, 1957, 15, № 1, 72, 74—77 (англ.)

С целью получения тонких пленок радиоактивных в-в изучено электроосаждение актинидов в виде гидроокисей на катоде из кислых р-ров NH_4COOH (I). Th (0,1—3 *мг*) выделялся на 100% на Cu-диске диам. 38 *мм* при силе тока $i = 50$ *ма* за 16 час. из р-ра 0,05 *M* H_2SO_4 + 0,08 *M* I; из такого же р-ра в 50%-ном этаноле — за 4 часа. U (до 0,7 *мг*) выделялся на 100% на катоде площадью 6 *см*² (Cu или Pt) при $i = 80$—100 *ма* из 0,2 *M* $HClO_4$ + 0,15 *M* I за 1 час. Np выделялся в тех же условиях, что и U. Pu выделялся на катоде из нержавеющей стали или Al из р-ра 0,25 *M* HNO_3 + 0,10 *M* $(NH_4)_2C_2O_4$ при $i = 320$ *ма* за 1 час, а также из 0,2 *M* HCOOH + 0,05 *M* I при $i = 100$ *ма* (на $^1/_5$ *см*²) за 1 час с выходом 80%. Am (РЖХим, 1957, 22223) выделялся в кол-ве до 5,3 μ*г* на катоде (1,5 *см*²) из нержавеющей стали, Pt или Cu при $i = 80$—100 *ма* за 2 часа из 0,2 *M* HCOOH + 0,15 *M* I. В аналогичных условиях выделялся Cm. В. Левин

53857. **Измерение активного налета радия и актиния по β-лучам. Щепотьева Е. С.**, Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1957, 5, № 2, 37—60

Описан метод абс. радиометрич. определения продуктов распада радона и актинона (активного осадка), основанный на измерении ионизационных токов, вызываемых β-лучами RaB и RaC, с помощью ионизационной камеры. Приведена схема спец. компенсационной измерительной установки. Разработаны методы математич. обработки результатов измерений, и приведена таблица расчетн. коэф. Необходимые для абс. измерений 2 параметра прибора находят экспериментально по абс. измерениям α-радиоактивности активного осадка. Приведены данные измерений для активных осадков Ra и Ac. В. Левин

53858. **Определение общей абсолютной активности небольших радиоактивных осадков на фильтровальной бумаге. Уагнер, Поллак, Донахо** (Estimating total absolute activity of small radioactive precipitates on filter paper. Wagner Paul T., Pollack Louis R., Donahoe Clarence G., Jr), Analyt. Chem., 1957, 29, № 3, 405—408 (англ.)

На основании экспоненциального распределения радиоактивного в-ва по толщине бумажного фильтра и экспоненциального закона поглощения излучения при расположении источника вплотную к чувствительному объему счетчика выведено ур-ние, связывающее отношение измеряемой активности на верхней *x* и нижней *y* сторонах бумаги с отношением общей абс. активности *z* к *y*. С помощью этого ур-ния по измеренным значениям x/y находят z/y, а затем после введения геометрич. поправки находят абс. активность. Для C^{14} абс. активность определена с точностью 10%. В. Левин

53859. **К теории метода меченых атомов. Части I, II. Решиньо** (A contribution to the theory of tracer methods. Parts I, II. Rescigno Aldo), Biochim. et biophys. acta, 1954, 15, № 3, 340—344 (англ.; рез. нем., франц., итал.); 1956, 21, № 1, 111—116 (англ.)

I. С помощью преобразования Лапласа выведена ф-ла для вычисления скоростей некоторых процессов, изучаемых методом меченых атомов; ф-ла справедлива для р-ций 1-го порядка или для систем, находящихся в стационарном состоянии.

II. Дано общее решение кинетич. ур-ний, описывающих систему, изучаемую методом меченых атомов, находящуюся в стационарном состоянии или при условии, что все р-ции имеют 1-й порядок; компоненты системы связаны между собой любым способом. В. Н. Любимов

53860. **Изотопы. Получение и измерение. Вальхер** (Isotope, ihre Herstellung und Messung. Walcher W.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 6, 132—144 (нем). Обзор. Библ. 28 назв. В. Штерн

53861. **Радиоизотопы в металлургии и металловедении. Преимущества и пределы применимости метода. Бернерт** (Radioisotope in Metallurgie und Metallkunde. Vorteile und Grenzen der Methode. Bernert Traude), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1956, 101, № 11, 213—219 (нем.) Обзор. Библ. 11 назв. В. Левин

53862. **Исследования с помощью модели человеческого тела распределения тория внутри организма. Рундо** (The determination of the distribution of internally deposited thorium by means of studies with a realistic phantom. Rundo J.), Acta radiol., 1957, 47, № 1, 65—78 (англ.; рез. нем., франц.)

Изготовлен фантом человеческого тела в натуральную величину, в котором помещены модели внутренних органов и скелета. Измерено внешнее γ-излучение от известных кол-в Th, помещенных в модели внутренних органов. Полученные данные позволяют вычислять по данным наружных измерений интенсивности излучения кол-ва Th, находящиеся в органах больных. В. Левин

См. также: Радиоактивность: распад P^{34}, Cl^{34}, P^{80} 53622. Ядерные реакции 53625. Изотопные эффекты 53970. Изотопное равновесие 53964. Изотопный обмен 53992. Магнитный резонанс ядер C^{13} 53700. Электрохимия радио-изотопов 54038, 54039. Применение изотопов: в физ. химии 53777, 54003; в орг. химии 54268, 54270, 54273, 54276; в биохимии 17295Бх, 17960Бх, H^3 18249Бх, C^{14} 17479Бх, 17508Бх, 17547Бх, 17568Бх, 17633Бх, 17635Бх, 17637Бх, 17654Бх, 17665Бх, 17682Бх, 17773Бх, 17796Бх, 17855Бх, 17907Бх, 17930Бх, 17934Бх, 17942—17945Бх, 17947Бх, 17954Бх, 17956Бх, 17957Бх, 17973Бх, 18012—18014Бх, 18016Бх, 1817Бх, 18090Бх, 18021Бх, 18044Бх, 18059Бх, 18062Бх; 18301Бх, N^{15} 17641Бх, 18082Бх, 18158Бх, Na^{24} 17290Бх, Si^{31} 17852Бх, P^{32} 17288Бх, 17291Бх, 17636Бх, 17638Бх, 17855Бх, 17900Бх, 17901Бх, 18018Бх, 18023Бх, 18036Бх, 18043Бх, 18056Бх, 18059Бх, 18274Бх, S^{35} 17639Бх, 17855Бх, 17925Бх, 17964Бх, 18011Бх, K^3 18063Бх, Ca^{45} 18034Бх, 18121Бх, Cr^{51} 17292Бх, 17293Бх, Fe^{59} 17289Бх, 18058Бх, 18263Бх, Co^{60} 17979Бх, Rb^{86} 18063Бх, Y^{131} 17544Бх, 17545Бх, 17552Бх, 17925Бх, 18011Бх, 18097Бх, 18252Бх, Cs^{134} 18309Бх, Au^{198} 18007Бх; в технологии цементов 55151; в очистке сточных вод 55248; в пищевой пром-сти 56352. Определение изотопного состава U 54702. Определение радиоактивн. P 54716. Определение йодаминокислот-Y^{131} 54722. Аппаратура для изготовления образцов для измерения радиоактивности 54829. Очистка радиоактивных сточных вод 55240. Бетон для защиты от радиации 55186. Гигиена труда при работе с радиоактивными изотопами 56713, 56714

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

53863. **Обобщение статистического доказательства теоремы о минимуме возникновения энтропии. Мейер** (Extension of the statistical proof of the minimum entropy production theorem. Meijer H. E.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 839—844 (англ.)

Известная теорема термодинамики необратимых процессов о минимуме возникновения энтропии в стационарном состоянии, рассмотренная впервые Пригожиным для случая одного постоянного параметра (см. де Грот, Термодинамика необратимых процессов, М., ГИТТЛ, 1956), доказывается при помощи методов статистики. Дано обобщение доказательства, опубликованного ранее (РЖХим, 1955, 34005) на случай квантовых статистик, а также на случай большого канонич. ансамбля. А. Глауберман

53864. **Принцип Ле-Шателье — Брауна для необратимых стационарных процессов. Шлёгль** (Ein Le Chatelier — Braun-Prinzip für irreversible, stationäre Vorgänge. Schlögl R.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **9**, № 3-4, 259—275 (нем.)

Цель работы — обобщение принципа Ле-Шателье — Брауна на необратимые стационарные процессы. Выводится для малых отклонений от состояния равновесия полезное при практич. применениях следствие принципа Ле-Шателье — Брауна: если состояние системы целиком описывается экстенсивными параметрами x_1, x_2 и y_1, y_2 — им сопряженные интенсивные величины, то смешанные производные ($\partial x_1/\partial x_2$, $\partial x_1/\partial y_1$, $\partial y_1/\partial x_2$, $\partial y_1/\partial y_2$ и им обратные) имеют одинаковые знаки, когда при дифференцировании одна экстенсивная (еще имеющаяся в распоряжении) величина считается постоянной, и обратные знаки, когда соответственно интенсивная величина считается постоянной. Если система описывается несколькими экстенсивными параметрами x_1, x_2, x_3..., то по отношению к парам сопряженных переменных x_1, y_1, и x_2, y_2 справедливо такое же правило знаков. Для случая стационарного процесса, когда возникновение энтропии определяется соотношением $T\dot{S} = \Sigma_{i=1}^{n} I_i Y_i$, аналогичное правило гласит: смешанные производные вида $\partial I_1/\partial Y_2$, $\partial Y_1/\partial Y_2$ и т. п. имеют либо одинаковые, либо противоположные знаки, смотря по тому, считается ли при дифференцировании постоянной одна из экстенсивных величин (Y_1, Y_2) или одна из интенсивных величин (I_1, I_2). Для знака не имеет значения, какая не принадлежащая к этим парам величина (I_3, Y_3, I_4, Y_4) считается постоянной. Подробно рассмотрен случай переноса ионов через мембрану. А. Алмазов

53865. **Ограничение принципа Ле Шателье. I, II. Бос** (Een beperkt principe van Le Chatelier. I, II. Bos H. G.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 32, 601—607; № 52, 921—925 (гол.; рез. англ.)

I. В связи с возражениями против заключения о сдвиге равновесия обратимой р-ции с помощью принципа Ле Шателье предложена более узкая формулировка этого принципа; равновесие обратимой р-ции сдвигается вправо (влево) при миним. воздействии, если это воздействие без сдвига вызвало бы изменения т-ры, давления и конц-ии реагента в фазе, а сдвиг вправо (влево) после этого воздействия вызовет противоположное изменение. Этот принцип всегда применим к равновесию идеальных и вообще обратимых р-ций.

II. Дана упрощенная формулировка ограниченного принципа Ле Шателье, определена область его применимости и с его помощью проанализированы некоторые р-ции. Новая формулировка принципа: равновесие обратимой р-ции сдвигается по направлению воздействия при условии, если только это воздействие изменяет т-ру, давление, конц-ию реагирующих в-в в фазе и этот сдвиг вызывает противоположное изменение. Резюме авторов

53866. **Термодинамика релаксации при ядерном резонансе. Люрса** (Thermodynamique de la relaxation en resonance nucléaire. Lurçat François), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 166—168 (франц.)

53867. **Физические предпосылки теории теплопроводности. Кондратьев Г. М.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1955, вып. 25, 79—87

53868. **К теории теплоемкости слоистых структур при низких температурах. Ицкевич Е. С., Конторович В. М.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 1, 175—177

В области достаточно низких т-р теплоемкость слоистых кристаллов легко табулировать как функцию т-ры при помощи графич. интегрирования. Расчеты для графита сопоставлены с эксперим. данными (РЖХим, 1956, 28430) в области 1—21° К. А. З.

53869. **Определение функции распределения частот колебаний кристалла с помощью Фурье-преобразования темплоемкости. Тейлор** (Distribution of vibrational frequencies of a crystal by Fourier transformation of the heat capacity. Taylor William J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 721—723 (англ.)

Разработан новый метод вычисления функции распределения частот колебаний атомов кристаллич. решетки, основанный на установлении факта, что при представлении термодинамич. функций (энергии, теплоемкости и т. п.) в логарифмич. температурной шкале последние будут равны сверткам функции распределения частот и функции, характеризующей один осциллятор. Тогда обращение интеграла Фурье для определения функции распределения частот может быть произведено с помощью теории преобразования Фурье-свертки. Предложенный метод, связанный с разработанным ранее (Montroll E. W., J. Chem. Phys., 1942, **10**, 218), позволяет получить количественное выражение погрешности при вычислении функции распределения частот. Конкретное применение метода основано на использовании в качестве термодинамич. функции теплоемкости. К. Родионов

53870. **Правило определения удельной теплоемкости «идеальной жидкости». Коцука, Хамамура** （理想液體の比熱に關する法則に ついて・小塚多吉，浜村保次）,日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 10, 1176—1179 (японск.)

«Идеальной жидкостью» авторы называют жидкость, коэф. трения которой не зависит от скорости перемещения, так что молекулы не меняют своей формы при движении. Считая, что бензол является такой жидкостью, авторы получают для его теплоемкости выражение $C_p = k/\rho^2$, где ρ — плотность, k — коэф. пропорциональности. Найденная величина теплоты испарения на одну молекулу совпадает с опытной не только для C_6H_6, но и для C_2H_5OH. Л. Левин

53871. **Термодинамические свойства и вращательная таутомерия пропантиола-1. Пеннингтон, Скотт, Финк, Мак-Каллох, Мессерли, Хоссенлопп, Уоддингтон** (The chemical thermodynamic properties and rotational tautomerism of 1-propanethiol. Pennington R. E., Scott D. W., Finke H. L., McCullough J. P., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., Waddington Guy), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3266—3272 (англ.)

Применяя описанный ранее калориметр (Scott D. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 883), определена

для твердого и жидкого пропантиола-1 (I) теплоемкость C_H под давлением собственного пара между 12—320° K. При 142,10±0,05° K обнаружено превращение 1-го рода с теплотой превращения 949,1±0,3 *кал/моль*; теплота плавления I в тройной точке (160,00 ± 0,05° K) 1309±0,6 *кал/моль*, для жидкого I C_H (жидк)$=45,862-0,15070\,T+5,0219\cdot10^{-4}\,T^2-4,167\cdot10^{-7}\,T^3$ *кал/градмоль*. Табулированы значения $-(F_H-H_0^0)/T$, $(H_H-H_0^0)/T$, $H-H_0^0$, S_H и C_H (10—320° K) (для 10° K использована ф-ция Дебая с $\theta=135,4°$); при 298,16° K $S_H=57,96$ энтр. ед. Теплота парообразования ΔH и теплоемкость паров I C_p определены в описанном ранее калориметре (РЖХим, 1956, 15543); $\Delta H=9855-2,551\,T-1,658\cdot10^{-2}\,T^2$ *кал/моль* (303—341° K) и $C_p^0=3,733+7,123\cdot10^{-2}\,T-2,721\cdot10^{-5}\,T^2$ *кал/град моль* (331—500° K). При $P=1$ *атм* т-ра кипения I 340,88° K и $\Delta H=7059\pm5$ *кал/моль*. Второй вириальный коэф. выражен ур-нием: $B=-32-94,7\exp(800/T)$ *см³/моль* (303—500° K). Давление паров I определено в интервале 24—102°. $\Delta H^0_{обр}$, $\Delta F^0_{обр}$ и $\lg K_{обр}$ жидкого I из графита, H_2 (газ) и S (ромб.) составляют —23,69±0,16 *ккал/моль*; —0,26 *ккал/моль* и 0,19, а в состоянии идеального газа соответственно —16,04±0,16; +0,70 *ккал/моль* и —0,51. Рассчитаны моменты инерции, барьеры внутреннего вращения и энергия перехода поворотных изомеров ($\Delta E=400$ *кал/моль*), из которых *транс*-изомер более устойчив. Из спектроскопич. данных вычислены и табулированы термодинамич. функции I в состоянии идеального газа в интервале 0—1000° K; вычисленные C_p^0 и S^0 для 330—500° K отличаются от эксперим. на ~0,1%. В. Колесов

53872. **Теплоемкость жидкого аргона вблизи критической точки. Джонс, Уокер** (Specific heats of fluid argon near the critical point. Jones G. O., Walker P. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 12, 1348—1350 (англ.)

Измерены C_p и C_V Ar в двухфазной и в закритич. областях. При переходе через линию сосуществования жидкой и паровой фаз C_V круто падает, как в переходах 2-го рода. На кривых $C_p(T)$ при $p<p_{кр}$ наблюдается максимум с уходом в бесконечность при пересечении линии сосуществования (измерения при 40 *атм*). При $p>p_{кр}$ на этих кривых наблюдается конечный максимум; при 90 *атм* C_p возрастает с 5 до 25 R. Линия максимумов C_p в координатах $p-T$ является плавным продолжением кривой давления пара за крит. точку. По мнению авторов, эта кривая разделяет закритич. область на области, где свойства Ar аналогичны свойствам жидкости или пара. А. Лихтер

53873. **Теплоемкость разбавленных растворов He³ в жидком He⁴. Линхарт, Прайс** (Specific heat of dilute solutions of He³ in liquid He⁴. Linhart P. B., Price P. J.), Physica, 1956, **22**, № 1, 57—60 (англ.)

В связи с опубликованием результатов прямых измерений C_p 2,5%-ного р-ра He³ в He⁴ (РЖХим, 1956, 9308) уточнен прежний теоретич. расчет авторов (Реферат доклада на заседании Амер. физ. об-ва, см. Phys. Rev., 1955, **98**, 243). Показано, что модель Померанчука (Ж. эксперим. и теор. физ., 1949, **19**, 42) «идеального газа He³» дает правильные результаты лишь при весьма низких т-рах (вдали от $T\lambda$); при более высоких т-рах сказывается взаимодействие между возбуждениями атомов He³ и возбуждениями окружающей жидкости. В. Урбах

53874. **Теплоемкость сегнетоэлектрической керамики. Данькова** (The specific heat of seignettoelectric ceramics. Daňkova Jarmila), Чехосл. физ. ж., 1956, 6, № 4, 407—408 (англ.)

Между —120 и +140° измерена теплоемкость сегнетоэлектрической керамики, содержащей 60% $BaTiO_3$, 25% $CaTiO_3$ и 15% $SrTiO_3$. В области от —20° до +70 наблюдалась аномалия теплоемкости, свидетельствующая о фазовом переходе. Измерение емкости конденсатора с диэлектриком из этой керамики и диэлектрических потерь подтвердили, что области фазового перехода для исследованного образца расширена по сравнению с чистым $BaTiO_3$. См. также РЖХим, 1957, 16359. В. С.

53875. ***I-T*-диаграмма для неона. Кёппе** (Ein *I-T*-Diagramm von Neon. Koeppe Werner), Z. angew. Phys., 1956, **8**, № 12, 581—585 (нем.)

Построена тепловая диаграмма для неона в координатах энтальпия — т-ра. Использованы результаты измерений теплоемкости жидкого Ne, теплоты испарения, крит. параметров, теплоемкости газа при 1 *атм* и данные изотерм в области от 55 до 373° K и до 100 *атм*. Полученная *I-T*-диаграмма охватывает двухфазную область, область т-р до 130° K и давлений до 120 *атм*. Для восполнения недостающих данных применена экстраполяция. Точность диаграммы 5%. С помощью этой диаграммы проанализированы неудавшиеся опыты по выделению чистого Ne из Ne-He смеси конденсацией путем дросселирования в области т-р 30—40° K. А. Лихтер

53876. **О термодинамическом значении зависимости Гамметта. Герийо** (Sur la signification thermodynamique de la relation de Hammett. Guérillot Claude-Roger), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 21, 2565—2566 (франц.)

Показано, что необходимым и достаточным условием соблюдения ур-ния Гамметта для всех заместителей X водорода H в молекуле R — H служит условие равенства изменения энтропии активации $\Delta S^{\bullet}_{m,X}=\Delta S^{\bullet}_{m,H}$. М. Карапетьянц

53877. **Термодинамика деметилирования крезолов. Елинек** (Thermodynamika demethylace kresolů. Jelínek Jaromír F.), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 1, 4—8 (чешск., рез. русск., англ.)

Вычислены константы равновесия деметилирования и дегидроксилирования изомерных крезолов водородом в интервале т-р 500—650°. В экспериментах, проведенных при т-ре 600° и давл. 70 *атм*, при применении катализатора был достигнут максим. выход фенола, но выходы бензола и толуола оказались заниженными. Из резюме авторов

53878. **Димеризация 1,1-дифенилэтилена. Часть I. Теплота димеризации. Холмс, Терралл** (The dimerization of 1:1-diphenylethylene. Part I. Heat of dimerization. Holmes W. S., Tyrrall E.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 1, 47—52 (англ.)

Калориметрическим методом, а также на основании величины константы равновесия при 25, 35 и 45° определена ΔH р-ции превращения 2 молей 1,1-дифенилэтилена (I) в 1,1,3,3-тетрафенилбутен-1 (II) в р-ре CCl_4 с использованием в качестве основного катализатора $SnCl_4$ и совместно действующего катализатора HCl; $\Delta H=-12,1\pm0,4$ (из калориметрич. измерений) и $\Delta H=-12\pm2$ *ккал* (из ур-ния $\lg K_c=2624,5/T-7,2431$). Путем сравнения величины ΔH этой р-ции димеризации для I (газ) и II (газ) с ΔH для р-ции $2CH_2=CH_2$(газ) → $CH_2=CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ (газ) показано, что в результате пространственного затруднения, связанного с наличием заместителей, р-ция димеризации на 7,1 *ккал* менее экзотермична, чем следовало бы ожидать при отсутствии взаимодействия между заместителями в II. Ю. Третьяков

53879. **Термодинамический расчет некоторых реакций восстановления окиси бария. Зайцева Л. С.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 10, 1123—1126

В связи со свойствами оксидных катодов произведен приближенный термодинамич. расчет процессов: $m\text{BaO} + n\text{M} = \text{M}_n\text{O}_m + m\text{Ba}$ (1) (M — Al, Be, C, Ca, La, Li, Mg, Ni, Th, Zr, Si) и $m\text{BaO} + \text{M} = \text{Ba}_k\text{M}_n\text{O}_m + (m-k)\text{Ba}$ (2) (M — Al, W, Si). Результаты расчета сведены в таблицу, в которой для 34 р-ций приведены значения константы равновесия и давления паров бария при 1273° K. Стандартные энтропии La_2O_3, ThO_2 и ZrO_2 найдены по методу Латимера; для Ba_3WO_6 значения S^0_{298} и ΔH^0_{298} приняты равными сумме соответствующих свойств WO_3 и BaO. Указывается, что учет температурной зависимости теплоемкости практически не сказывается на результатах и что результаты подобных вычислений имеют в основном сравнительный характер (вследствие неравновесных условий на катоде и влияния характера контакта между зернами BaO и M). М. Карапетьянц

53880. Термодинамические исследования. IV. Энтропия смешения и изобарный потенциал образования жидких сплавов свинец-кадмий, полученные из калориметрических измерений. Эльсен, Шюрман, Вейгт, Эльсен (Zur thermodynamischen Analyse. IV. Vermischungsentropie und Bildungsaffinität der Blei-Kadmium-Schmelzen aus kalorimetrischen Messungen. Oelsen Willy, Schürmann Eberhard, Weigt Hans-Joachim, Oelsen Olaf), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 8, 487—511 (нем.)

На примере системы Cd — Pb с ограниченной растворимостью в твердом состоянии рассмотрено применение колич. термич. анализа (РЖХим, 1957, 40552) совместно с классич. калориметрич. методами (теплоты смешения, энтальпии сплавов, определенные по методу смешения) для термодинамич. исследования жидких сплавов. Кроме того, приведены вновь определенные значения э. д. с. и ее температурного коэф. элемента (—)$\text{Cd/CdCl}_2\text{/Cd — Pb}$(+) при 500°. Подробно описаны расчеты; термодинамич. величины жидких сплавов Cd — Pb представлены в виде таблиц и графиков. Полученные результаты удовлетворительно согласуются со значениями, полученными по методу э.д.с., из чего следует, что Cd в расплавах солей действительно присутствует в виде иона Cd^{2+}. Часть III см. РЖХим, 1957, 40553. И. Левитин

53881. Термодинамические свойства сплавов алюминий-серебро в твердом состоянии. Хиллерт, Авербах, Коэн (Thermodynamic properties of solid aluminum-silver alloys. Hillert Mats, Averbach B. L., Cohen Morris), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 1, 31—36 (англ.)

Относительные термодинамич. характеристики сплавов системы Al — Ag исследовались путем измерения э. д. с. гальванич. элемента, анодом которого служил изучаемый сплав, катодом — чистый Al, а электролитом — р-р $AlCl_3$ и NaCl. Из значений э. д. с. рассчитаны величины относительной молярной свободной энергии F^M; рассчитана интегральная энтропия S^M и энтальпия H^M. В сплавах, богатых Al, значения H^M положительны, а в сплавах с большим содержанием Ag — отрицательны. Эти результаты согласуются с данными рентгеновского исследования о скоплениях атомов и ближнем порядке в этих твердых р-рах. Получено качеств. подтверждение справедливости как теории Фриделя, так и квазихим. приближения, однако ни одна из этих теорий количественно не подтверждается. Все полученные твердые фазы имеют большую величину энтропии смешения, несмотря на близость размеров атомов. Этот результат может объясняться различными условиями колебаний этих атомов вследствие различия их масс. Л. Миркин

53882. Термодинамика жидких сплавов Ag-Au и Au-Cu и вопрос об энергии напряжений в твердых растворах. Ориани (Thermodynamics of liquid Ag-Au and Au-Cu alloys and the question of strain energy in solid solutions. Oriani R. A.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 1, 15—25 (англ.; рез. франц., нем.)

Термодинамические свойства жидких Au-Cu р-ров, а также твердых и жидких Ag-Au р-ров определялись с применением метода гальванич. ячейки. Жидкие Au-Ni р-ры имеют большое положительное значение энтальпии, избыток энтропии смешения. Энергия искажений в твердом р-ре $Au_{0,4}$ $Ni_{0,6}$ меньше рассчитанной разности энтальпий на 950 *кал/г-атом* из-за изменения электронной концентрации с составом. И. Д.

53883. Термодинамические свойства твердых сплавов системы Fe — Au. Сигл (Thermodynamic properties of solid Fe — Au alloys. Seigle L. L.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 2, 91—97 (англ.)

Исследована система Fe — Au, термодинамич. характеристики которой определены из измерения потенциалов высокотемпературных гальванич. элементов, составленных из чистого Fe и сплавов различных составов. Величины свободных энергий и активностей для Fe показывают положительное отклонение от закона Рауля. Однако для большей части однофазной области отклонение для Au отрицательно. Избыточная энтропия твердых р-ров может объясняться увеличением колебательной теплоемкости и соответственно колебательной энтропии, которое является результатом искажения решетки, возникающего за счет различия атомных радиусов компонентов. Л. Б.

53884. Термодинамические свойства твердых растворов. Уэйкман, Арджент (Thermodynamic properties of solid solutions. Wakeman D. W., Argent B. B.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 4, 445 (англ.)

Авторы обнаружили в твердых р-рах (α-фаза) тройных систем Cu — Zn — Ga и Cu — Zn — Ge аномалии парц. мол. энтропий смешения такого же типа, как найденные недавно (РЖХим, 1957, 18459) для р-ров Cd в Ag и трактуемые как проявление тенденции к упорядочению. Это побуждает авторов вновь исследовать твердые р-ры Zn в Cu. В. Урбах

53885. Калориметрическое исследование превращения аустенита в перлит. Хейгел, Паунд, Мел (Calorimetric study of the austenite: pearlite transformation. Hagel W. C., Pound G. M., Mehl R. F.), Acta Metallurgica, 1956, 4, № 1, 37—46 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовалось превращение аустенита в перлит в углеродистой эвтектоидной стали и в тройных сплавах, содержащих 0,8% C и 1,85% Mn, 0,51% Mo и 1,91% Co. Свободная энергия превращения уменьшается при введении Mn и Mo и увеличивается при введении Co. Влияние легирующих элементов согласуется с теоретич. выводами Зинера и теорией перлитного превращения. Л. Миркин

53886. Некоторые взгляды на связь между структурой и активностями компонентов в смесях расплавленных солей. Флад (Some aspects of the connection between the structure and the activities of the components in molten salt mixtures. Flood Håkon), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 10, 509—520 (англ.)

Повторен и частично усовершенствован вывод ур-ний активности компонентов солевых смесей с общими ионами и без них (эти ур-ния учитывают тепловой эффект смешения расплавов). Ур-ние, получающееся для смесей солей без общих ионов, применено к расчету активности компонентов жидких шлаков, а также к расчету кривых растворимости солей в тройных взаимных системах, с образованием комплекса и

без него. Сравнение с эксперим. (литературными) данными указывает на преимущества предложенных ур-ний перед ур-ниями, рассматривающими смесь расплавов как идеальный р-р. Н. Воскресенская

53887. **Термодинамическая оценка равновесий сплав-шлак.** Вагнер (The thermodynamic evalution of alloy-slag equilibria. Wagner Carl), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 8, № 5-6, 342—351 (англ.)

Показано, как коэф. активности компонентов двойного сплава и сосуществующего с ним расплава солевой смеси (шлака) могут быть вычислены из измерений равновесных конц-ий этих фаз и равновесной конц-ии газовой фазы, содержащей водород, воду, H_2S или HCl для расплавов окислов, сульфидов или хлоридов соответственно. Коэф. активности могут быть также вычислены из составов сосуществующих фаз и э. д. с. соответствующей гальванич. ячейки. Н. Воскресенская

53888. **Активности в тройных силикатных расплавах.** Ричардсон (Activities in ternary silicate melts. Richardson F. D.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 10, 1312—1324 (англ.)

Вычислены активности в твердых и жидких р-рах, рассматриваемых как идеальные, для систем $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ (I), $Ca_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ (II), $Ca_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$ (III) по ур-нию $a_i = N_i^2$. Полученные данные, а также активности в системах из метасиликатов тех же металлов ($a_i = N_i$) сравнены с активностями, найденными из диаграмм плавкости. Смеси метасиликатов идеальны во всех случаях; смеси ортосиликатов идеальны. если нет значительной разницы в радиусах катионов: система I — идеальна, II и III — нет. По литературным термич. данным построены кривые ΔZ смешения систем $CaO - SiO_2$ (IV) и $FeO[MnO] - SiO_2$ (V). Предполагая идеальность смесей IV с V, построены кривые ΔZ, а также активностей тройных смесей $CaO - MnO - SiO_2$ и $CaO - FeO - SiO_2$. Вычисленные данные отличаются от экспериментальных в области ортосиликатов, вследствие уплотнения укладки при смешении IV с V. Н. Воскресенская

53889. **Свободные энергии и энтропии образования твердых растворов KCl—KBr при 25°.** Мак-Кой, Уоллес (Free energies and entropies of formation of KCl—KBr solid solutions at 25°. McCoy W. H., Wallace W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 5995—5998 (англ.)

Рассчитаны свободные энергии образования твердых р-ров KCl—KBr при 25° из величин растворимости чистых солей и твердых р-ров в воде, а также коэф. активности, измеренных в насыщ. тройных водн. системах. Результаты использованы для расчета энтропий образования твердых р-ров KCl—KBr. Полученные данные плохо согласуются с величинами энтропий, рассчитанными по опубликованной ранее теории (Wasastjerna J. A., Soc. Sci. Fennica, Comment. phys.-math. 1949, **15**, 1). Е. Бруйле

53890. **Теплота образования фтористого уранила и теплоты взаимодействия шести- и четырехфтористого урана с водой.** Попов М. М., Костылев Ф. А., Карпова Т. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 9—12

Калориметрически определены теплота гидролиза UF_6 (ΔH_1), теплота растворения UO_2F_2 в водн. р-ре фтористого водорода (ΔH_2) и теплота гидратации UF_4 до $UF_4 \cdot 2{,}5\ H_2O$ (ΔH_3). Конструкция калориметра описана ранее (Попов М. М. Термометрия и калориметрия. Изд-во МГУ, 1954, 382). Величина ΔH_1, определяемая ур-нием UF_6 (тв.) + cH_2O (жидк.) = $(UO_2F_2 \cdot 4HF)aq$ составляет —50,22 ± 0,05 *ккал/моль* при 32—34° и $c = 1600$; ΔH_2, определяемая ур-нием UO_2F_2 (тв.) + + $4HF \cdot cH_2Oaq = (UO_2F_2 \cdot 4HF)aq$, равна —8,10 ± ± 0,01 *ккал/моль* при 32° и $c = 1600$. Теплота образования UO_2F_2(тв.) из U(тв.), O_2 (газ) и F_2 (газ) при 32° составляет —391,4 ± 3,6 *ккал/моль*. Величина ΔH_3 при 20° составляет —8,21 ± 0,02 *ккал/моль*. С. Бык

53891. **Состав и давление диссоциации устойчивого кристаллогидрата четырехфтористого урана.** Попов М. М., Гагаринский Ю. В., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 3—8

Состав кристаллогидрата UF_4 (I) исследовался динамич. методом, описанным ранее (Andreae J. L., Z. phys. Chem., 1891, **7**, 241). Установлено, что устойчивая форма кристаллогидрата I имеет состав $UF_4 \cdot 2.5H_2O$ (II). Давление диссоциации II измерялось дифференциальными тензиметрами при 20, 25, 30, 35 и 45°. Подробно изложена методика измерений и рассмотрены возможные источники погрешностей. В интервале 20—35° давление диссоциации II описывается ур-нием $\lg p = (10{,}035 \pm 0{,}003) - (2920 \pm 3)/T$, где p — давление в *мм* рт. ст. Для т-р 20—35° вычислена теплота гидратации I: водяным паром, Q(пар) = 13,36 *ккал/моль* H_2O и теплота гидратации жидкой водой, Q(жидк.) = =7,23 *ккал/моль* I. С. Бык

53892. **Исследование скрытых теплот испарения жидкостей. II. Исследование физических растворов.** Голик, Равикович, Шиманский, Барановский (Дослідження захованих теплот випаровування рідин. II. Дослідження фізичних розчинів. Голик А. З., Равікович С. Д., Шиманський Ю. І., Барановський Е. Є.), Доповіді АН УРСР, 1955, № 3, 271—273 (укр.; рез. русск.)

Методом, описанным ранее (часть I, РЖХим, 1957, 37099), исследована зависимость теплот испарения (L) р-ров метилового и этилового спиртов в бутиловом спирте (р-ры А), гексана и гептана в октане (р-ры В) и йодбензола и бромбензола в хлорбензоле (р-ры С.). Кривые зависимости L от т-ры для р-ров А и С лежат между соответствующими кривыми компонентов и расположены в порядке, определяемом их крит. т-рами. Кривые зависимости L от конц-ии для р-ров А и С линейны, для р-ров В имеют минимум. М. Карапетьянц

53893. **О давлении пара простых твердых веществ.** Шefферс (Über die Dampfdrucke der einfachen Festkörper. Scheffers H.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 1—2, 58—62 (нем.)

Вывод ф-лы, предложенной ранее автором (Scheffers H., Z. phys. Chem. (DDR), 1939, **44**, 53) для вычисления давлений пара простых в-в. Эти давления часто очень малы даже при высоких т-рах и потому трудно определяются экспериментально. $\lg p = -L_0/4{,}573\ T - 0{,}5 \lg T + 1.29 + 1{,}5 \lg M + \lg(\theta^3/e) + \lg g$, где L_0 — теплота сублимаци при 0° K, θ — характеристич. т-ра, равная $h\nu_g/k$, где ν_g — граничная частота в спектре колебаний, g — сумма состояний газовых атомов, M — мол. вес. Так как член, содержащий $\lg T$, мал по сравнению с первым членом, то эксперим. результаты для металлов можно представить двухчленным ур-нием $\lg p = -A/T + B$ вплоть до т-ры плавления. А. Грановская

53894. **Исследование азеотропных смесей. I. Общее рассмотрение.** Йосимото, Масико (Studies on azeotropic mixtures. I. General considerations. Yoshimoto Toshio, Mashiko Yo-ichiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 9, 990—996 (англ.)

Излагаются общие положения теории образования азеотропных смесей в бинарных системах. Азеотропные смеси рассматриваются как строго регулярные р-ры вблизи точки кипения и при оценке их свойств авторы исходят из квазикристаллич. модели. Выведены ур-ния, характеризующие условия образования бинарных азеотропов и их свойства при постоянном

давлении и постоянной т-ре. Приведена классификация бинарных азеотропных смесей, в зависимости от типа межмолекулярного взаимодействия, на 4 группы. Для каждой из азеотропных групп вычислено значение w, характеризующее способность р-ра образовывать азеотропы; $w = (z/2)(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12})$, где z — координационное число молекулы в квазирешетке, ε_{ij} — энергия взаимодействия компонентов i и j. В зависимости от величины w ($w \geqslant 0$; $w < 0$) указаны свойства азеотропов. Высказанные положения иллюстрируются обширным эксперим. материалом по бинарным азеотропам различных классов соединений. С. Бык

53895. Исследование гидрата метана. Йоридзанэ, Кобаяси (Studies on the methane hydrate. Yorizane Masahiro, Kobayashi Riki), 廣島大學工學部研究報告, Хиросима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Bull. Fac. Engng Hiroshima Univ., 1956, 5, № 2, 177—185 (англ.)

На основании литературных данных проведен термодинамич. анализ условий образования гидратов метана. В интервале 0°—240° и давл. 14—700 *ат* установлена прямолинейная зависимость lg Y от $(1/T)$, где Y — содержание паров воды в парах над гидратом метана. Построены диаграммы т-ра — состав для системы $CH_4 - H_2O$. Для двух областей существования гидратов метана, лед — гидрат — газ и вода — гидрат — газ, выведены ф-лы, связывающие давление пара (P) над твердым гидратом с т-рой. Получено хорошее совпадение вычисленных и эксперим. значений P. Вычислены теплоты р-ции образования гидратов метана для различных температурных областей. С. Бык

53896. Равновесие жидкость — пар. XVIII. Система четыреххлористый титан — 1,1,2,2-тетрахлорэтан. Бутта (Rovnováha kapalina — pára. XVIII. Systém chlorid titaničitý-1,1,2,2-tetrachlorethan. Butta H.), Chem. listy, 1956, 50, № 10, 1646—1648 (чешск.)

Динамическим методом при помощи эбулиометра Свентославского измерено давление пара четыреххлористого титана для т-р 100—140°. Фазовое равновесие системы $TiCl_4 - C_2H_2Cl_4$ определили на проточном приборе при давл. 740 *мм* рт. ст. Из полученных данных вычислены коэф. активности. Зависимость последних от состава жидкой фазы выражена ур-нием Редлиха-Кистера четвертого порядка (определены константы). Вычислено и экспериментально проверено, что оба компонента образуют при 740 *мм* рт. ст. при конц-ии 90,8% $TiCl_4$ азеотропную смесь с т. кип. 135,4°. Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 40564. Vladimír Kačena

53897. Изучение равновесия пар — жидкость при повышенных давлениях. Олевский В. М., Голубев И. Ф., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 45—51

Описана установка для исследования статич. методом равновесия жидкость — пар при повышенных давлениях. Перемешивание жидкости и пара в период установления равновесия основано на разности плотностей жидкости и пара и осуществляется в двух металлич. камерах, разделенных перегородкой, в которой имеется 2 сквозных отверстия, снабженных шариковыми вентилями. Излагается методика проведения опытов. На предложенной авторами установке исследовано равновесие жидкость — пар в бинарной системе метиловый спирт — вода при 170, 200 и 235° и давл. 6,9—72 *ата*. Показана хорошая воспроизводимость полученных равновесных данных. С. Бык

53898. Физические свойства галогенфторидов. VIII. Система пятифтористый бром — фтористый водород. Равновесие твердое тело — жидкость, давление пара, молярные объемы и удельная проводимость. Роджерс, Спирс, Паниш (Physical properties of the halogen fluorides. VIII. The bromine pentafluoride — hydrogen fluoride system. Solid — liquid equilibria, vapor pressures, molar volumes and specific conductances. Rogers Max T., Speirs John L., Panish Morton B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3288—3289 (англ.)

Измерены точки замерзания, плотности, давление паров и уд. электропроводность (ρ) различных смесей HF с BrF_5. Кратко описан метод измерений (см. также часть VII, РЖХим, 1957, 29937). Эвтектич. точке соответствует —85,61° и 95,2 мол. % HF. Давление пара (при 0° и 15°) имеет заметные положительные отклонения от закона Рауля, возрастающие с повышением т-ры. Высказано предположение о существовании при 25° азеотропной смеси, содержащей 50—70 мол.% HF. Сжатие смеси составляет 2—3%. У очищ. BrF_5 $\rho = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ *ом*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$. Температурный коэф. электропроводности положителен у разб. и конц. р-ров HF и отрицателен в промежуточном интервале конц-ий. С. Бык

53899. О равновесии в системах едкие щелочи — водяной пар. Коробков В. И., Галинкер И. С., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 10, 1479—1483

В системах $KOH - H_2O$, $NaOH - H_2O$ и $LiOH - H_2O$ определялось давление пара при т-рах от 300 до 420°. На основании установленной зависимости давления водяного пара от состава р-ра была рассчитана энергия взаимодействия между водой и водн. расплавами едких щелочей при различных т-рах. Найдено, что сродство к воде убывает в ряду KOH → NaOH → LiOH. Полученные данные были использованы для определения тепловых эффектов присоединения воды к жидкой щелочи и для вычисления теплоемкости водн. щел. р-ров при высоких т-рах. Показана применимость закона Генри к полярным системам с небольшой энергией взаимодействия между компонентами (напр. $LiOH - H_2O$) при высоких т-рах. И. Рассонская

53900. Абсорбция хлористого и бромистого водорода водными растворами ортофосфорной кислоты. Энтелис С. Г., Чирков Н. М., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2568—2579

Абсорбция HCl и HBr водн. р-рами H_3PO_4 (81,5—99,5%), нанесенными в виде тонкой пленки (10^{-4} — $5 \cdot 10^{-5}$ *см*) на гладкую поверхность насадки из плавленого кварца, изучалась при давл. до 760 *мм* рт. ст. и т-ре 50—160°. Поглощение HCl превышает требуемое по закону Рауля, причем разница увеличивается с ростом т-ры. Изотермы абсорбции описываются ур-нием $N_{абс} = Ap^n$, $n \leqslant 1$. При данной т-ре n увеличивается с ростом конц-ии H_3PO_4. Изобарные теплоты абсорбции (*кал/моль*) HCl и HBr в 99,5%-ной H_3PO_4 изменяются с ростом т-ры от —2700 до ~ 0 в интервале 50—160° и от —2600 до —1100 при 70—160° соответственно. При этом абсорбция HCl не следует ур-нию Клаузиуса — Клапейрона. Авторы полагают, что при повышенных т-рах происходит взаимодействие HCl с H_3PO_4 с образованием $POCl_3$. А. Ревзин

53901. Критические явления. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 5, 5—39

См. РЖХим, 1956, 12369.

53902. Дилатометрические измерения двойных жидких систем в критической области. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 11—26

Описана конструкция прецизионного дилатометра, позволяющего проводить измерения двойных жидких систем в крит. области с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ *см*^{3}/*г*; подробно излагается методика измерений. Исследованы системы фенол (I) — вода (II) (система с верхней

крит. точкой) и триэтиламин (III) — II (система с нижней крит. точкой). Для каждой системы измерены уд. объемы р-ров различного состава в зависимости от т-ры в гомог. и гетерог. областях. Для системы I—II установлено, что при крит. составе системы значения уд. объемов в зависимости от т-ры укладываются на одну прямую. Вычислены значения скачков производной $(dv/dT)_{P,x_2}$ при переходе системы I—II и III—II из гомог. состояния в гетерог.; пограничная кривая вблизи крит. точки для обеих систем является параболой 2-й степени. При исследовании системы III—II было установлено, что присутствие следов CO_2 сильно снижает т-ру расслоения р-ра. Установлено, что пограничная кривая $T - x_2$ системы III—II не имеет вблизи крит. точки плоского горизонтального участка. Авторы отмечают большие значения коэф. термич. расширения системы III—II, особенно в гетерог. области. С. Бык

53903. Магнитное и термическое доказательство упорядочения в медно-марганцевых сплавах. Кусман, Волленбергер (Magnetischer und kalorischer Nachweis von Ordnungs-Umwandlungen in Kupfer-Mangan-Legierungen. Kussmann A., Wollenberger H. J.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 17, 395 (нем.)

Разница в магнитной восприимчивости отпущенного при 170° и закаленного при 500° образцов, достигающая максимума при 20—25 вес. % Mn, и максимум на кривой $C_p - T$ отпущенного при 270° сплава с 18% Mn, исчезающий на кривой для закаленного образца, указывают на существование упорядочения. Высота максимума кривой $C_p - T$ и наличие лишь одного минимума на кривой для закаленного образца указывают на существование только ближнего порядка. В. Гейдерих

53904. Скачок сопротивления и энтропия плавления некоторых металлов. Кнапвост, Тиме (Widerstandssprung und Schmelzentropie einiger metallischer Elemente. Knappwost A., Thieme F.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1175—1180 (нем.)

Измерено отношение сопротивления у ряда металлов в точке плавления: $K = (\rho_{жидк}/\rho_{тв})\,T_{пл}$. Методика и аппаратура подобны описанным ранее (РЖХим, 1956, 38987). Найдены значения *K* для: Al 2,36; Cd 2,04; Zn 2,24; Tl 1,90; Pb 2,12; Hg 4,28. Приведены эксперим. кривые $\rho - T$. Достаточно хорошо соблюдается зависимость между скачком сопротивления и энтропией плавления, следующая из электронной теории металлов. Отклонения у Cd, Zn и Hg указывают на изменение конц-ии электронов проводимости при переходе из твердой фазы в жидкую: небольшое увеличение конц-ии электронов проводимости у Cd и Zn и значительное уменьшение у Hg. В последнем случае наблюдается также аномалия магнитной восприимчивости электронного газа. А. Золотаревский

53905. Мезоморфизм и химическое строение. Часть VI. Некоторые моно- и дианилы ряда бензола, дифенила, флуорена и флуоренона. Грей, Хартли, Ибботсон, Джонс. VII. Влияние заместителей-галогенов на мезоморфизм *транс-n-н*-алкоксикоричных кислот. Грей, Джонс, Марсон (Mesomorphism and chemical constitution. Part VI. Certain mono- and di-anils of the benzene, diphenyl, fluorene, and fluorenone series. Gray G. W., Hartley J. B., Ibbotson A., Jones Brynmor. Part VII. The effect of halogen substitution on the mesomorphism of the *trans-p-n*-alkoxycinnamic acids. Gray G. W., Jones Brynmor, Marson F.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4359—4368, 1956, June, 1417—1423 (англ.)

Измерены т-ры обратимых переходов мезофаз и изотропных жидкостей в мезофазы у различных моно- и дианилов ряда бензола, дифенила, флуорена и флуоренона с применением аппаратуры, описанной ранее (РЖХим, 1955, 9792). Найдено, что анилы ряда 4-*n-н*-алкоксибензилиденаминодифенила и 2-*n-н*-алкоксибензилиденаминофлуорена имеют мезофазы с большой термич. устойчивостью. Мезофазы у дианилов бензидина значительно устойчивее, чем у *n*-фенилендиамина. Получены эксперим. данные, подтверждающие, что производные дифенила по сравнению с бензольными системами имеют бо́льшую тенденцию к образованию мезофаз с высокой термич. устойчивостью. Моноанилы 2-аминофлуоренона и дианилы 2,7-диамино-флуорена и- флуоренона также мезоморфны. Обсуждена зависимость мезоморфного поведения исследованных соединений от их хим. строения. А. Золотаревский

Описано приготовление и даны мезоморфные характеристики некоторых *транс*-4-*н*-алкокси-3-галогенкоричных к-т. При введении галогена протяженность молекул и поляризация *транс-n-н*-алкоксикоричных к-т возрастает; влияние заместителей-галогенов наблюдалось по изменяющейся термич. устойчивости мезофаз. Присутствие Cl или Br не полностью уничтожает мезоморфные свойства, хотя у более протяженных бромпроизводных только додецил-, гексадецил- и октадецилэфиры обнаруживают мезофазы, которые монотропны. С другой стороны, *транс*-4-*н*-алкокси-3-йодкоричные к-ты не мезоморфны. Это согласуется с поведением *транс*-4-*н*-алкокси-3-галогенбензойных к-т. Часть V см. РЖХим, 1957, 26120. Резюме авторов

53906. Продвижение фронта кристаллизации в переохлажденной воде. Ре-Досси, Ре (Propagation de la cristallisation dans l'eau de surfusion. Rey-Dhaussy Monique, Rey Louis-René), J. chim. phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 2, 146—148 (франц.)

Исследуется механизм кристаллизации (К) льда из переохлажд. воды, заключенной в тонких (внутренний диам. 1,4 *мм*) капиллярах. Опыты проводились при переохлаждении воды до —10°, которое поддерживалось термостатом с точностью 0,02°, наблюдение велось в поляризованном свете в скрещенных николях. Продвижение фронта К кинематографировалось со скоростью 60 кадров в 1 сек. К происходит прерывно: после 1—2 сек. в капилляре образуется серия кристаллов, разделенных водой, имеющей т-ру 0°; в течение последующих 5—10 сек. происходит более медленная полная К оставшейся в капилляре воды, и т-ра капилляра снова понижается до —10°. Н. Глики

53907. Кинетика растворения полидисперсной смеси. Аксельруд Г. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1181—1186

Изучена кинетика растворения полидисперсного материала и дан метод построения кривой кинетики растворения. Дано ур-ние для обработки опытных данных по дисперсному анализу методом скорости растворения. Резюме авторов

53908. Кристаллизация жидкостей в ограниченно набухающих гелях. Каниг (Kristallisation von Flüssigkeiten in begrenzt quellbaren Gelen. Kanig Gerhard), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 1—2, 77—78 (нем.)

Предпринята проверка результатов Куна и Майера (РЖХим, 1955, 39885; 1957, 37131), обнаруживших понижение т-ры плавления кристаллов, полученных кристаллизацией жидкости в ограниченно набухающих гелях (из-за особенной малости получающихся кристаллов). Исследовался нафталин, в котором набухал (до 56,5 вес.%) полимер объемно-сетчатого строения (полистирол с 2,5 мол.% дивинилбензола).

Плавление застывшего при охлаждении образца изучалось дилатометрически; никакого понижения точки плавления не найдено. Рентгенографич. и электронно-микроскопич. исследования показали наличие относительно грубой структуры. В. Урбах

53909. **Влияние адсорбированных пленок на кинетику роста кристаллов. Серс** (Influence of adsorbed films on crystal growth kinetics. Sears Gerald W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 154—159 (англ.)

Рассматриваются 2 возможных механизма роста кристаллов путем конденсации пересыщ. пара соответственно схеме, предложенной ранее (Frank F. C., Disc. Faraday Soc., 1949, 5, 48). Рост кристаллов путем спирального перемещения дислокаций может происходить при пересыщениях, значительно меньших, чем пересыщения, необходимые для образования 2-мерных зародышей. Экспериментально определенная скорость роста кристаллов K становится измеримой при пересыщении, значительно превышающем крит. пересыщение, рассчитанное в предположении существования спиральных дислокаций, и меньшим, чем крит. пересыщение, рассчитанное для образования 2-мерных зародышей. Предполагается, что адсорбированная на поверхности калия пленка окислов мешает развитию спиральных дислокаций при малых пересыщениях (от 10^{-4} до 0,25). Утверждается, что экспериментально найденная зависимость скорости роста от пересыщения (литературные данные) не может быть объяснена уменьшением работы образования 2-мерных зародышей из-за присутствия адсорбированной пленки окислов. Е. С.

53910. **Образование ядер кристаллизации. Ухара** (成核現象. 菟原逸朗), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 1, 42—45 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

53911. **Ядра кристаллизации. Образование зародышей мелких частиц. Кубо, Танака** (核生成について. 微小粒體の生成過程. 久保輝一郎, 田中健二), 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 273—276 (японск.)

53912. **Гетерогенное зарождение центров при мартенситном превращении. Чех, Тернбулл** (Heterogeneous nucleation of the martensite transformation. Cech R. E., Turnbull D.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 2, 124—132 (англ.)

53913. **Зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения. Измерения скорости роста кристаллов гексаметилентетрамина. Хонигман, Хейер** (Über die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung. Messungen an Hexamethylentetramin-Kristallen. Honigmann B., Heyer H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 74—79 (нем.)

Изучалась зависимость роста кристаллов от пересыщения при конденсации гексаметилентетрамина (I) из паровой фазы на поверхности его кристаллов. Изменение размеров кристаллов определялось с помощью автоматич. микрофотографирования. Пересыщение обусловливалось наличием перепада т-ры между объемом, насыщенным парами I, и поверхностью кристаллов, на которых производилась конденсация. Для микроскопически гладких поверхностей найдена квадратичная зависимость скорости увеличения кристаллов от степени пересыщения. Для «негладких» поверхностей кристаллов максим. значения скорости линейно зависят от пересыщения. Дается предположительное объяснение наличия двух режимов конденсации. Л. Громов

53914. **О расчете кинетики затвердевания металлического слитка при различных температурных условиях на его поверхности. Борисов В. Т., Любов Б. Я., Темкин Д. Е.**, Докл. АН СССР, 1955, 104, № 2, 223—226

Рассматривается упрощенная схема затвердевания металлич. слитка. При условии пренебрежения теплотой перегрева расплава решается задача о распределении т-р $T(x,t)$ в твердой корочке кристаллизующегося слитка. Полученное решение позволяет найти распределение т-р в твердой фазе, если известен закон перемещения во времени фронта кристаллизации $x = y(t)$. Если на внешней поверхности плоского слитка заданы дополнительные условия (т-ра, ее градиент или линейная комбинация того и другого), то они дают ур-ние, позволяющее найти $y(t)$. В случае условия $T = \text{const}$ при $x = 0$ величина y оказывается пропорциональной корню из времени. На основании полученного выражения, описывающего распределение т-р в твердой фазе, найдена ф-ла для определения $y(t)$ при известном законе изменения во времени т-ры поверхности слитка. Эта ф-ла в частном случае $T(0,t) = \text{const}$ дает лучшее совпадение с известным точным решением задачи, чем выражение, найденное Л. С. Лейбензоном. Б. Любов

53915. **Исследование уравнения теплопроводности с граничными условиями, соответствующими затвердению или плавлению вещества, находящегося первоначально при температуре плавления. Крейт, Роми** (A study of the thermal diffusion equation with boundary conditions corresponding to solidification or melting of materials initially at the fusion temperature. Kreith F., Romie F. E.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 5, 277—291 (англ.)

Решение нелинейной задачи о скорости перемещения фронта, разделяющего различные состояния в-ва, с учетом скрытой теплоты фазового перехода, связано со значительными математич. трудностями. Если считать скорость перемещения фронта кристаллизации постоянной во времени и исходную т-ру равной т-ре плавления в-ва, то задача становится линейной и с помощью приближенного метода, наложенного в статье, можно найти соответствующее изменение т-ры на неподвижной границе твердой фазы. Функция, описывающая изменение т-ры во времени на поверхности цилиндра и сферы при постоянной скорости перемещения фронта кристаллизации, представлена в виде графиков для разных значений радиусов r_0 и параметра Gcr_0/L, где c — теплоемкость твердой фазы, L — теплота плавления, G — значение градиента т-ры у фронта затвердевания, принимаемое не зависящим от времени. Исследовано такое изменение т-ры на поверхности полубесконечного тела при постоянной скорости кристаллизации и проведена соответствующая кривая. Далее путем использования электрич. аналогии решена нелинейная задача о скорости перемещения фронта кристаллизации для случая, когда неподвижная поверхность твердой фазы охлаждается путем теплоотдачи в окружающую среду до фиксированной т-ры, лежащей ниже т-ры плавления данного в-ва, и результаты приводятся в графич. форме. Наконец, тем же методом, что и в предыдущем случае, найден закон перемещения фронта кристаллизации в постоянном тепловом потоке через неподвижную поверхность твердой фазы. В заключение подробно рассмотрена электрич. схема, моделирующая исследуемый процесс, и приведены значения физ. величин, необходимых при расчете кинетики процессов затвердевания и плавления, для 17 в-в. Б. Любов

53916. **Ход затвердевания слитков полиэдрической или сферической формы. Валле** (Progression de la solidification de lingots polyédriques ou sphériques.

Vallet Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 20, 2448—2451 (франц.)

В развитие предыдущей работы (РЖФиз, 1957, 19497), где предполагалось, что объем затвердевшего металла пропорционален $\sqrt{t}$ (t — время с начала затвердевания), выведена ф-ла для толщины затвердевшего слоя металла $x = R[1 - \sqrt[3]{1 - \sqrt{t/T}}]$. Здесь T — время полного затвердевания, а R — радиус сферы, либо радиус вписанной сферы в случае полиэдрич. формы. Проведено сравнение с эксперим. данными. Лучшее совпадение с опытом получается при введении перед корнем множителя exp $[a(1 - \tau^2)]$, где $\tau = t/T$.

А. Лихтер

53917. **Об образовании пузырьков в пересыщенных растворах газов в жидкостях. Арган, Джильи** (On the bubbles formation in supersaturated gas — liquid solutions. Argan P. E., Gigli A.), Nuovo cimento, 1956, **4**, № 4, 953—957 (англ.)

В предыдущей статье (РЖФиз, 1957, 284) авторы сообщили предварительные данные о влиянии ионизированных частиц на пересыщенный раствор газа в жидкости (CO_2 в эфире). При значительном пересыщении в таких растворах наблюдается выделение маленьких пузырьков газа по пути следования заряженных частиц, что может быть использовано для фиксации траектории их движения. Для ориентировочного выбора необходимых растворов использовано ур-ние $p - P > [{}^3/_2(4\pi/n^2e^2)^{1/3}\,\gamma(c)^{4/3}\,\varepsilon(c)^{1/3}]\,T$, где p — сумма парциального давления газа и давления насыщенных паров внутри пузырька; P — гидростатическое давление, n — число зарядов ионов одного знака, находящихся в газовом пузырьке; e — заряд электрона; $\gamma(c)$ — поверхностное натяжение; $\varepsilon(c)$ — диэлектрическая постоянная; c — концентрация. Велись поиски систем, имеющих более низкое значение $(p - P)$, из которых описаны две: метан — пропан и CO_2 — пропан; свойства их при различных концентрациях газа охарактеризованы по плотности (жидкости, паров), γ, ε, p. Приведены фотографические снимки траекторий электронов, испускаемых радиоактивными препаратами при прохождении их в каждом из этих растворов. Пути заряженных частиц удается зафиксировать при условии, если исходное давление в растворе превышало 20 атмосфер и конечное равнялось атмосферному.

А. Плетюшкин

53918. **Краткое изложение отношений равновесия в смесях многих веществ. Мейер** (Kurze Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse bei Vielstoffgemischen. Meyer Hans), Chem. Technik, 1956, **8**, № 8, 496—497 (нем.)

Указано, что ур-ния, приведенные в работе Крёгера (РЖХим, 1956, 73816), не новы и для практич. применения неудобны. Для многокомпонентной изолированной системы с жидкой и паровой фазами выведены ур-ния, связывающие состав этих фаз, давления пара компонентов (при данной т-ре) и кол-ва фаз. В частности, получены удобные, по мнению автора, ур-ния для определения кол-ва фаз.

В. Аносов

53919. **Симпозиум памяти Бакхойза Роозебума. Вступительная речь. Гердинг. Бакхойз Роозебум и учение о фазах. Бюхнер. Изучение и освоение учения о фазах по Б. Роозебуму. Смиттенберг. Газовая фаза как растворитель. Дипен. Значение учения о фазах для петрологии. Ниггли. Диаграмма плавления липидов. Ханневейк** (Rede bij de opening van het Bakhuis Roozeboom-herdenkingssymposium. Gerding H. Bakhuis Roozeboom en de phasenleer. Buchner E. H. Phasenleer onderwijs en-onderzoek na Bakhuis Roozeboom. Smittenberg. De gasphase als oplosmiddel. Diepen G. A. M. De betekenis van de phasenleer voor de petrologie. Niggli E. Smeltdiagrammen van lipiden. Hannewijk J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 23, 400—415, 419—423 (голл.)

53920. **Измерение давления пара твердых растворов Au — Ag и Au — Cu. Несмеянов Ан. Н., Смахтин Л. А., Лебедев В. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 700—702

Эффузионным методом Кнудсена (камера из Mo) измерены парц. давления пара Au, Cu и Ag над твердыми р-рами, образованными этими элементами друг с другом. Использованы радиоактивные изотопы Au^{198}, Ag^{110} и Cu^{65}. Для чистых металлов: Au (800—1000°) $\lg P_{мм} = -18016/T + 8{,}683$; Ag (760—960°) $\lg P_{мм} = -14058/T + 8{,}855$; Cu (900 — 1070°) $\lg P_{мм} = -17320/T + 9{,}320$. Для Au, Ag и Cu теплота сублимации ΔH_T (в *ккал/г моль*) 82,4; 64,4 и 79,3 соответственно; $\Delta H_0{}^0$ 86,8; 67,7 и 80,9. В системах Au — Ag и Cu — Au существуют отрицательные отклонения от закона Рауля.

Ю. Третьяков

53921. **Система озон — кислород и ее поведение при различных давлениях и температурах. III. Диаграмма растворимости системы озон — кислород. Шумахер** (El sistema ozono — oxígeno y su comportamiento a distintas presiones y temperaturas. III. El diagrama de solubilidad del sistema ozono — oxígeno. Schumacher Hans J.), An. Asoc. quím. argentina, 1953, **41**, № 4, 208—215 (исп.; рез. нем.)

Исследована растворимость в системе $O_2 - O_3$ (до —200°). Подробно описан метод. Построена кривая растворимости в системе $O_2 - O_3$ и определено положение крит. точки: $T_{кр} = -180°$ и 31 мол.% O_3, что отличается от $T_{кр} = -158°$, опубликованного ранее (Riesenfeld E., Schwab G. M., Ber., 1922, **55**, 2088). Часть II см. РЖХим, 1957, 30281.

Г. Левина

53922. **Исследование диаграммы состояния системы медь — фосфор. II. Получение и исследование деформируемой фосфористой меди. Ким Мён Лин, Хам Чин Сук, Ким Сам Ген** (가단성 린청 동계 조에관한 연구. II. 린청동의가단성 제고를 위한 몇 가지 문제들에 관한 실험적 연구. 김명린 함진숙 김상경), 과학과 기술(공학편), Квахак ка Кисуль (Конхакпхен), 1956, № 4, 2—17 (кор.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 40590.

53923. **К вопросу о строении систем V — Si и Nb — Si. Киффер, Бенезовский, Шмид** (Beitrag zum Aufbau der Systeme Vanadin — Silizium und Niob — Silizium. Kieffer Richard, Benesovsky Friedrich, Schmid Hans), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 4, 247—253 (нем.; рез. англ.)

В системах имеются тетрагон. интерметаллич. фазы V_5Si_3 и α- и β-Nb_5Si_3, переходящие в гексагон. при добавлении к сплаву C. Имеются также фазы VSi_2, V_3Si и $NbSi_2$. Силициды V и Nb не отличаются твердостью и окалиностойкостью. Построены диаграммы состояния.

В. Р.

53924. **Термический анализ системы индий — йод. Перетти** (Thermal analysis of the indium — iodine system. Peretti E. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5745—5746 (англ.)

Представлена полная фазовая диаграмма системы индий — йод. Установлено наличие трех соединений InJ, InJ_2 и InJ_3 с конгруэнтными т. пл. 365, 224,6 и 207° соответственно. InJ образует с In эвтектику при 0,2 вес.% J и 155°. Растворимость твердого и жидкого InJ в In мала; при 365° устанавливается монотектич. равновесие. InJ и InJ_2 образуют эвтектику при 68,2 вес.% J и 216°. InJ_2 и InJ_3 образуют эвтектику

при 147° и 71,8 вес.% J. InJ_3 дает эвтектику с J при 90,2 вес.% J и 96,8°. Е. Бруйле

53925. Растворимость графита в марганце, кобальте и никеле. Теркдоган, Ханкок, Херлиц (The solubility of graphite in manganese, cobalt, and nickel. Turkdogan E. T., Hancock R. A., Herlitz S. I.), J. Iron and Steel Inst., 1956, **182**, № 3, 274—277 (англ.)

Электролитически чистые Mn, Co и Ni выдерживались 2 часа в графитовых тиглях при т-ре опыта (1350 + 1700°). Образцы закаливались, дробились и анализировались на С (с точностью ±0,01%). Для растворимости С (графит), выражаемой через мол. долю, получены ур-ния: в Mn $\lg N_C = -460/T - 0{,}285$ (1); в Co $\lg N_C = -1050/T - 0{,}265$ (2); в Ni $\lg N_C = -1820/T + 0{,}097$ (3). Растворимость графита в Fe и Cu (по литературным данным) в Fe $\lg N_C = -560/T - 0{,}375$ (4); в Cu $\lg N_C = -11\,500/T + 2{,}014$ (5). Из приведенного следует, что растворимость С (графит) в указанных металлах с увеличением порядкового номера элемента уменьшается. Установлена некоторая корреляция между константами ур-ний (1)—(5) и вторыми потенциалами ионизации металлов. Т-ры солидуса определялись путем снятия кривых нагрева и охлаждения. Эвтектич. т-ры и содержания С для Ni, Co и Fe соответственно равны: 1314° (1,93% С), 1319° (2,68% С) и 1153° (4,24% С). Для Mn т-ра солидуса в инвариантной точке 1308° (7,32% С) выше т. пл. Mn (1244°) и на диаграмме плавкости выражается перитектикой. И. К.

53926. Титановый угол системы Ti — Al — V. Рауш, Кросли, Кеслер (Titanium-rich corner of the Ti—Al—V system. Rausch J. J., Crossley F. A. Kessler H. D.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 2, 211—214 (англ.)

Изучены 7 изотермич. разрезов тройной диаграммы в интервале 600—1200° (через 100°).

53927. К статье Рауша, Кросли, Кеслер «Титановый угол» системы Ti — Al — V. Мак-Куиллан (Titanium-rich corner of the Ti—Al—V system by J. J. Rausch., F. A. Crossley, H. D. Kessler. Discussion. McQuillan M. K.), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1420 (англ.)

Дискуссионная статья (см. реф. 53926).

53928. О растворимости кислорода в жидком никеле и расплавах железа и никеля. Самарин А. М., Федотов В. П., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 6, 119—125; Arch. hutn., 1956, **1**, № 3, 183—193 (польск.; рез. рус., англ.)

Подвергнуты эксперим. проверке результаты работы Райдта и Чипмена (РЖМет, 1956, 1947). Установлена зависимость конц-ии кислорода в расплавах от содержания Ni: для расплавов, содержащих до 70% Ni при 1500°, $\lg [\%O]_{Fe-Ni} = -0{,}0074 [\%Ni] - 0{,}704$ и для расплавов, содержащих до 40% Ni при 1570°, $\lg [\%O]_{Fe-Ni} = -0{,}0074 [\%Ni] - 0{,}626$. Авторы утверждают, что при изучении растворимости O_2 в Ni (жидк.) Райдт и Чипмен определяли содержание как растворенного O_2, так и O_2, в виде закиси никеля. Данные по растворимости O_2, полученные Райдтом и Чипменом для расплавов Fe — Ni, содержащих до 80% Ni, приближаются к равновесным, выше 80% — не отвечают состоянию равновесия и являются заниженными. Выражено сомнение в правильности принятого Райдтом и Чипменом значения теплоты растворения окислов для всех составов расплавов Fe — Ni, равного теплоте растворения для чистого Fe. Ю. Корнев

53929. Исследование металлических соединений в никелевых сплавах, содержащих алюминий. Голубцова Р. Б., Машкович Л. А., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 4, 824—826

Отожженные при 900° сплавы Ni-Al, Ni-Cr-Al, Ni-Cr-Al-Ti восьми различных составов исследовались анодным растворением в электролите, содержащем HNO_3. Фаза Ni_3Al была найдена рентгенографич. и хим. анализом в анодном осадке при растворении двойных, тройных и четверных сплавов, содержащих 3,89—10,35 вес.% Al. В. Гейдерих

53930. Растворимость сульфатов некоторых металлов при высокой температуре и давлении в воде и водных растворах уранилсульфата. Джонс, Лецке, Маршалл (The solubility of several metal sulfates at high temperature and pressure in water and in aqueous uranyl sulfate solution. Jones Ernest V., Lietzke M. H., Marshall William L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 265—271 (англ.)

Изучена при высоких т-рах (21—292°) и давлении растворимость сульфатов La, Y, Cd, Cs, Ag, Ba и Zn в воде и водн. р-рах UO_2SO_4 (0,1272 M — 1,398 M). Метод описан ранее (Benrath A., Z. anorg. allgem. Chem., 1941, **247**, 147). Растворимость $La_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$, $Y_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$ характеризуется отрицательным температурным коэф. ($\beta < 0$). Для Cs_2SO_4 и Ag_2SO_4 $\beta > 0$. Растворимость $BaSO_4$ изучалась при 250° при конц-ии UO_2SO_4 в исходном водн. р-ре 0,000—1,25 M. Показана прямолинейная зависимость $\lg M_1$ от $\sqrt{M_2}$, где M_1 — молярность $BaSO_4$ и M_2 — молярность UO_2SO_4. Вычислены теплоты растворения исследованных солей в H_2O и водн. р-рах UO_2SO_4. В большинстве систем найдено большое увеличение растворимости и уменьшение теплоты растворения сульфатов с ростом конц-ии UO_2SO_4 при данной т-ре. Это указывает на значительную степень комплексообразования в р-рах. С. Бык

53931. Система сульфат натрия — молибдат натрия — вода при 35 и 100°. Линк, Купер (The system sodium sulfate — sodium molybdate — water at 35 and 100°. Linke William F., Cooper Jerome A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 12, 1662—1663 (англ.)

Исследована тройная система $Na_2SO_4 - Na_2MoO_4 - H_2O$ при 35 и 100°. Na_2MoO_4 не растворяется в безводн. Na_2SO_4 в заметной степени. Na_2SO_4 не образует твердого р-ра в дигидрате Na_2MoO_4. Исследована растворимость $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ при 100, 104 и 107°. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ стабилен вплоть до т-ры кипения насыщ. р-ра. С. Бык

53932. Молекулярные соединения в системах $MnCl_2 - KCl - H_2O$ и $MnSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$. Ермоленко Н. Ф., Васильева Г. И., Уч. зап. Белорус. ун-т, 1956, вып. 29, 295—305

Измерены показатели преломления, вязкости и плотности систем $MnCl_2 - KCl - H_2O$ (I) и $MnSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ (II) при 20 и 30°. Вычислены отклонения от аддитивности для показателя преломления (Δn), вязкости ($\Delta\eta$) и плотности (Δd). Построены кривые: Δn — состав; $\Delta\eta$ — состав и Δd — состав. По положению максимумов на кривых найдены составы образующихся в системах мол. соединений. В системе I образуется соединение $K[MnCl_3]$, в системе II соединение $(NH_4)_2[Mn(SO_4)_2]$. Природа источника монохроматич. света, применяемого для рефрактометрич. измерений, не влияет на положение максимумов. С. Бык

53933. О простом соотношении между мольным объемом и растворимостью в воде углеводородов и галоидозамещенных. Линденберг (Sur une relation simple entre le volume moléculaire et la solubilité dans l'eau des hydrocarbures et dérivés

halogénés. Lindenberg Bernard A.), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2057—2060 (франц.)

Дан эмпирич. метод расчета растворимости алифатич. и ароматич. углеводородов в воде, основанный на соотношениях, связывающих мольный объем с логарифмом объемной доли в насыщ. р-ре. В. Аносов

53934. Влияние четвертого компонента на растворимость хлористого натрия и бензола в смесях диоксана с водой. Баркан А. С., Бекетова А. Г., Уч. зап. Белорусск. ун-т, 1956, вып. 29, 222—232

Изучена при 20° растворимость NaCl в бинарном р-рителе вода (I)-диоксан (II) в интервале конц-ий II 10,33—95,28 вес.%, а также исследовано влияние насыщения бинарного р-рителя бензолом (III) на растворимость NaCl. NaCl вызывает расслаивание смесей I—II в области конц-ий 41—90 вес.% II; после насыщения смеси III, расслаивание наступает уже при 40,47% II. Насыщение III смесей, содержащих до 20% II, понижает растворимость NaCl; при более высоком содержании II насыщение III повышает растворимость NaCl. Насыщение бинарного р-рителя NaCl повышает растворимость III во всей изученной области конц-ий II. Обнаруженные экспериментально изменения растворимости NaCl и III в I — II-смесях авторы связывают с процессом смещения сольватационных равновесий и равновесий ассоциации, в результате чего в р-ре образуются ассоциаты и сольваты с разной степенью устойчивости. С. Бык

53935. Поверхностное натяжение бинарных систем, составленных из уксусной кислоты и ее хлорпроизводных. Боховкин И. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 2953—2955

Изучена плавкость и измерены величины поверхностного натяжения (σ) бинарных систем CH_3COOH с $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$ и CCl_3COOH при 40, 50 и 60°. Определение σ производилось по методике, описанной ранее (РЖХим, 1957, 18536); плавкость изучалась визуально-политермич. методом. Вид изотерм σ и диаграмм плавкости свидетельствует об отсутствии хим. взаимодействия компонентов. Ю. Заверняев

53936. Исследования в области правила фаз. Часть I. A. Система сульфат аммония — вода — метанол при 30°. B. Система нитрат аммония — вода — метанол при 30°. Аравамудан (Studies in phase rule. Part I. A. The system ammonium sulphate — water — methanol at 30° C. B. The system ammonium nitrate — water — methanol at 30° C. Aravamudan G.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 6, 375—386 (англ.)

Исследована растворимость сульфата аммония и нитрата аммония в системах: $(NH_4)_2SO_4$ (I) —CH_3OH (II) — H_2O (III) и NH_4NO_3 (IV) — II—III при 30°. В системе I — II — III растворимость I понижается с увеличением конц-ии II (43,92 вес.% в III и $<0,05\%$ в абс. II). Для I зависимость lg*S* от *x* (*S* — мол. доля соли в насыщ. р-ре, *x* — мол. доля II в смеси) в интервале 0,15—0,70 мол.% II прямолинейна. В системе IV — II — III растворимость соли для интервала конц-ий II 14—85 вес.% практически мало зависит от содержания II в смеси, а в области конц-ий >85 вес.%. II растворимость IV заметно возрастает. Кривая зависимости lg *S* от *x* для IV состоит из двух прямолинейных участков, пересекающихся при $x \approx 0,35$. В обеих системах не образуется сольватированных твердых фаз и отсутствует расслаивание. С. Бык

53937. Растворимость диметилового эфира в бензоле. Лейбуш А. Г., Шорина Е. Д., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 27—34

Измерена растворимость диметилового эфира (I) в бензоле в интервале 10—32° и парц. давлений I 100—950 *мм* рт. ст. Приведена схема и подробно описаны аппаратура и методика измерений. Показана прямолинейность зависимости lg *x* от (1/*T*), где *x* — мольная доля I в р-ре и *T* — в °K. Вычислены величины коэф. Генри (*K*) при разных т-рах. Найденная экспериментально зависимость lg *K* от (1/*T*) хорошо описывается ур-нием $\lg K = 7,284—1080/T$. Теплота растворения I в бензоле $\Delta H = —5100$ *кал/моль*. С. Бык

53938. Диаграммы точек замерзания бинарных систем, образованных пальмитиновой кислотой с рядом замещенных 2-аминопиридинов. Мод, Мань, Ско (Binary freezing point diagrams for palmitic acid with a series of substituted 2-aminopyridines. Mod. Robert R., Magne Frank C., Skau Evald L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1651—1654 (англ.)

Измерены т-ры замерзания систем, образованных пальмитиновой к-той (I) с 2-амино-3-метилпиридином (II), 2-амино-4-метилпиридином, 2-амино-5-метилпиридином, 2-амино-6-метилпиридином, 2-амино-4,6-диметилпиридином и 2,2'-дипиридиламином. Точки замерзания бинарных смесей измерялись термостатич. методом, описанным ранее (Magne F. C., Skau E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2628) с точностью ± 0,2°. Все исследованные бинарные системы образуют конгруэнтно плавящиеся соединения эквимолекулярного состава. В системе I — II дополнительно образуется конгруэнтно плавящееся мол. соединение, характеризуемое соотношением к-та : амин = 2 : 1. У некоторых систем установлено наличие метастабильных полиморфных модификаций. С. Бык

53939. Растворимость бромистого серебра в смесях тетрагидрофуран-вода. Кондзуми, Миямото (The solubility of silver bromate in tetrahydrofuran-water mixed solvents. Koizumi Ei, Miyamoto Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 9, 950—953 (англ.)

Исследована растворимость AgBr в бинарных смесях тетрагидрофуран (I)-вода при 20, 25 и 30° и содержании I 0—64,232 вес.%. Построены графики зависимости между растворимостью AgBr и диэлектрич. проницаемостью смешанного р-рителя (*D*). Для смесей, охватывающих область больших значений *D*, логарифм растворимости AgBr практически обратно пропорционален величине *D* р-рителя. Вычислены радиусы сольватации AgBr в исследованных смешанных р-рителях, оказавшиеся для всех т-р ∼ 1 Å. С. Бык

53940. Тройная система окись натрия — вода — метанол. Бойнтон, Мейзи, Галлагер и Уон (The ternary system sodium oxide — water — methanol. Boynton C. F., Masi J. F., Gallagher P. E., Whan R. E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 122—123 (англ.)

Изучена кривая ликвидуса в тройной системе $Na_2O—H_2O—CH_3OH$. Методом остатков (метод Шрейнемакерса) исследованы составы твердых фаз; при этом идентифицированы 2 соединения: $NaOH \cdot CH_3OH$ и $3NaOH \cdot 2H_2O \cdot CH_3OH$, исследованные рентгенографически. Определено давление диссоциации первого, равное 1 *мм* рт. ст. при 20°. Примененная методика синтеза позволила проводить р-цию без доступа воздуха. В. Твердохлебов

53941. Взаимная растворимость в системе амин — вода — едкая щелочь. IX. Система амиламин — H_2O—NaOH и дибутиламин — H_2O—NaOH. Исигуро, Камэтани, Маруяма. X. Системы пропиламин — H_2O—NaOH, дипропиламин — H_2O—NaOH и дипропиламин — H_2O—NaCl. XI. Корреляция давления пара и взаимной растворимости. О частичной линейности кривой растворимости. Исигуро, Камэтани, Ока (アミン—水—苛性アルカリ系の相互溶

解度.第 9 報. Amylamine — H_2O — NaOH 及び Dibutylamine — H_2O — NaOH系.石黒武雄,龜谷富士夫,丸山哲夫第10報. Propylamine — H_2O — NaOH, Dipropylamine — H_2O — NaOH 及び Dipropylamine — H_2O — NaCl系. 第 11 報. 蒸氣壓と溶解度との關係 Conjugation surve の部分的直線性について. 石黒武雄,龜谷富士夫,岡恒),藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 7, 757—759, 760-762, 762-764 (японск.; рез. англ.)

IX. Измерена при 10—60° взаимная растворимость в системах дибутиламин — H_2O (I) — NaOH (II) и амиламин (III)—I—II. Найдено, что в этих системах в определенной области конц-ий существует линейная зависимость между мольной долей амина в верхнем слое и конц-ией II в нижнем слое. Вычислены эмпирич. ф-лы этих прямых; наклон прямой в случае III приблизительно такой же, как для бутиламина (РЖХим, 1957, 33943) и гептиламина.

X. Измерена при 20° взаимная растворимость в системах пропиламин — I—II, **дипропиламин (IV) — I—II** и III—I — NaCl. Найдена линейная зависимость между мольными долями амина в верхнем слое и II в нижнем слое. Кривые растворимости представляют собой прямые линии с почти одинаковым наклоном в исследованных системах и сходны с кривыми растворимости алифатич. первичных аминов.

XI. Измерено общее давление пара в системах IV—I и бутиламин — I и вычислено по ур-нию Ван-Лаара парц. давление каждого компонента этих систем. В системе амин — I—II верхний слой является смесью амина и I, нижний слой — водн. р-ром II. В предположении, что обе жидкие фазы находятся в равновесии, найдены изоточки парц. давления пара амина и I и вычислены конц-ии, соответствующие этим точкам. Полученные значения согласуются с эксперим. данными. Дано теоретич. объяснение линейного хода кривых растворимости. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 33943.

А. Золотаревский

53942. **Исследование системы $Co(ClO_4)_2$ — Li_2Br_2 — (H_2O) — метилэтилкетон методами физико-химического анализа. Барвинок М. С.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 875—886

Методами измерения светопоглощения, электропроводности, вязкости и плотности р-ров в системах $Co(ClO_4)_2$ — Li_2Br_2 — H_2O — метилэтилкетон (I) и $CoBr_2$ — Li_2Br_2 — H_2O — I при 25 и 50° с суммой солей 0,12 мол.% (H_2O 0,72 мол.%, I 99,16 мол.%) и суммой солей 0,24 мол.% (H_2O 1,44 мол.%, I 98,32 мол.%) установлено образование соединения $CoBr_2 \cdot 2LiBr$. Н. Ч.

53943. **Исследование системы $Co(ClO_4)_2$ — Li_2Cl_2 — (H_2O) — ацетон методами физико-химического анализа. Барвинок М. С.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1265—1277

Четверная взаимная система $Co(ClO_4)_2$ — Li_2Cl_2 — (H_2O) — CH_3COCH_3 (I) изучена методами измерения светопоглощения, электропроводности ($\varkappa$) и вязкости (η) при 25 и 40°. В системе I установлено образование соединений $CoCl_2 \cdot LiCl$ и $CoCl_2 \cdot 2LiCl$. Н. Чудинова

53944. **Физико-химический анализ двойных систем, образованных ацетамидом с органическими кислотами. IV. Поверхностное натяжение двойных систем, образованных ацетамидом с уксусной кислотой и ее хлорпроизводными. Боховкина Ю. И.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 2955—2959

Методом наибольшего давления пузырька газа исследовано поверхностное натяжение (σ) в системах: ацетамид (I) — уксусная к-та (II), I — монохлоруксусная к-та (III) и I — трихлоруксусная к-та (IV). Изотермы σ в системе I—II не дают указаний на существование определенных хим. соединений. В системах I—III и I—IV отмечено по одному максимуму на изотермах σ, что связывается с образованием соединений: $CH_3CONH_2 \cdot 2CH_2ClCOOH$ и $CH_3CONH_2 \cdot 2CCl_3COOH$ соответственно. Введение хлора в радикал II увеличивает ее кислотность и способствует взаимодействию I с хлорпроизводными II. Часть III см. РЖХим, 1957, 44033. В. Коган

53945. **Фазовые равновесия в системе фенол — вода — α-метилстирол. Бык С. Ш., Строителева Р. Г., Аэров М. Э.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1880—1881

Исследовано равновесие жидкость — пар в системе фенол (I) — вода (II) — α-метилстирол (III) в области расслаивающегося конденсата равновесной паровой фазы при $p = 50$ *мм* рт. ст. Метод описан ранее (РЖХим, 1957, 18537). Состав двух образовавшихся слоев конденсата определялся при 45 и 70°. Содержание II в верхнем слое III не превышает нескольких десятых долей процента и лишь при увеличении содержания I до 35 вес.% конц-ия II достигает 4%. Нижний, водн. слой содержит 0,2—0,3% III при содержании 4—6% I. Повышение т-ры от 45 до 70° очень мало сказывается на распределении компонентов в равновесных жидких слоях. С. Бык

53946. **Равновесие жидкость — жидкость в системе вода — этилцеллосольв — этилбензол и вода — этилцеллосольв — стирол. Кухынка, Боублик, Фрид** (Rovnováha kapalina — kapalina v systémech voda — ethylcellosolve — ethylbenzen a voda — ethylcellosolve — styren. Kuchynka K., Boublík T., Fried V.), Chem. listy, 1956, 50, № 11, 1848—1851 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 605—609 (нем.; рез. русск.)

Для отделения этилбензола от стирола предложена экстракционная перегонка с добавлением этилцеллосольва в качестве третьего компонента. Из смеси после перегонки целлосольв можно регенерировать экстракцией водой. После прибавления воды смесь разделяется на 2 фазы — водн. и углеводородную. Определена растворимость этилцеллосольва в этих двух фазах при 20°. Приведены бинодальные кривые обеих систем. Обе системы удовлетворяют соотношению Отмера. O. Knessl

---

53947 К. **Термодинамика кристаллизации. Гардоньи, Тот** (A kirstálycsodás termodinamikája. Gárdonyi Sándor, Tóth Lajos. Mérnöki Tovabbkepzo Int. eloadássorozatából. Budapest, Felsookt. Jegyzetell. soksz., 1956, 249 l., 50 ft.) (венг.)

См. также: Теплоемкость жидкости 53839. Термодинамич. св-ва твердого Ag 53772. Дебаевские т-ры в кубич. кристаллах 53780. Активность в колл. системах 54108, 54109. Термодинамика: р-ров высокополимеров 54565—54567; синтетич. волокнообразующих полимеров 56131. Фазовые переходы в высокополимерах 54593, 54594. Силикатные системы 55059. Калориметры 54833—54835. Равновесие CH_3COOH—H_2O 56037.

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

53948. **Вопросы стереохимии химических реакций (совещание в Киеве). Потков Л. Л.**, Вестн. АН СССР, 1957, № 2, 102—106

53949. **Квазистационарное приближение в химической кинетике. Хершфелдер** (Pseudostationary state approximation in chemical kinetics. Hirschfelder Joseph O.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 271—273 (англ.)

Математическая теория. Е. Н.

53950. **О новом методе исследования систем дифференциальных уравнений кинетики реакций и смеж-**

ных областей. I. Математическая часть. II. Физическая часть. Бёэр, Фогель (Über eine neue Methode zur Untersuchung von Differentialgleichungssystemen aus der Reaktionskinetik und verwandten Gebieten. I. Mathematischer Teil. II. Physikalischer Teil. Böer K. W., Vogel H.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 1-2, 1—16, 17—40 (нем.)

I. Предлагается метод качеств. решения системы дифференциальных, в том числе нелинейных, ур-ний вида $dx_1/dt = f_1(x_1, x_2)$, $dx_2/dt = f_2(x_1, x_2)$.

II. Метод применен для решения некоторых задач теории полупроводников. Е. Никитин

53951. **Вспомогательная функция для скоростей реакций при обработке кинетических данных. Флинн** (A function to aid in the fitting of kinetic data to a rate equation. Flynn Joseph H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 110 (англ.)

Для ряда р-ций предлагается кинетич. ур-ние $dx/dt = k(1-x)^{\mu} - (1-\alpha x)^{\nu}$. Устанавливается связь между константами k, μ, ν, α и константами ур-ния для р-ции n-го порядка. Е. Никитин

53952. **Константа скорости реакции как функция температуры и энергии активации. Разумников А. Г.**, Научн. тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 1956, 27(41), 127—130

Автор полагает, что энергия активации различных процессов является целым кратным 13 500 *кал/моль*. Х. Багдасарьян

53953. **Корреляция скоростей реакций. Хаммонд** (A correlation of reaction rates. Hammond George S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2, 334—338 (англ.)

Рассмотрено большое число хим. р-ций с точки зрения корреляции скоростей и свободных энергий. Предложен следующий постулат, позволяющий судить о возможной структуре активированного комплекса (АК): если два состояния, напр., переходное состояние и нестабильный промежуточный продукт, последовательно осуществляющиеся в ходе р-ции, лишь незначительно различаются в энергетич. отношении, переход от одного состояния к другому сопровождается малыми изменениями их структуры. Поскольку сильно эндотермич. процессы, протекающие с заметной скоростью, имеют обычно энергию активации (E), близкую к нулю, структура АК в этом случае, согласно постулату, будет подобна структуре образующегося продукта; сильно экзотермич. процессы, если они протекают с очень большими скоростями, также обладают очень малой величиной E, и моделью АК в этом случае могут служить исходные в-ва. Г. Королев

53954. **Стимулирование цепных разветвленных реакций воздействием проникающих излучений в начальный период развития процесса. Эмануэль Н. М.**, Докл. АН СССР, 1956, 111, № 6, 1286—1289

Предложен новый принцип стимулирования цепных разветвленных р-ций путем воздействия проникающих излучений в начальный период р-ции. На примере окисления парафина кислородом воздуха при 127° показано, что при действии γ-излучения Co^{60} (мощность 4,3 *кюри*) в течение 70 мин. период индукции сокращается с 370 час. (неинициированная р-ция) до 12 час. Это явление автор связывает с увеличением начальной скорости зарождения активных центров при облучении. Расчет, проведенный на основе общепринятого механизма окисления углеводородов, также приводит к выводу, что непродолжительное стимулирование процесса оказывается достаточным для того, чтобы в дальнейшем окисление развивалось с повышенной скоростью за счет вырожденных разветвлений. З. Майзус

53955. **Чувствительность пропильных радикалов к столкновениям со стенками в масс-спектрометре. Фейбиан, Робертсон** (The sensitivity of propyl radicals to surface collisions in a mass spectrometer. Fabian D. J., Robertson A. J. B.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 3, 363—367 (англ.)

Радикалы C_3H_7 получались в ионном источнике масс-спектрометра при распаде C_3H_8 на раскаленной Pt-проволоке. Методика измерений описана ранее (РЖХим, 1957, 26247). Разложение C_3H_8 идет по р-ции 1-го порядка, вероятность распада C_3H_8 на Pt при 1450° равна 0,014. Образование радикалов C_3H_7 подтверждается измерениями зависимости ионного тока для $C_3H_7^+$ от энергии электронов при т-рах Pt 20 и 1450°. Парц. давление (p_r) радикалов C_3H_7 составляло 10^{-5}—10^{-7} *мм* рт. ст. Не найдены продукты тяжелее C_3H_8 и радикалы CH_3 и C_2H_5; возможно образование C_3H_6. Вероятность р-ции радикалов C_3H_7 на стенках ионного источника, определяемая из данных по p_r для стеклянных и металл. частей, равна $4{,}5 \cdot 10^{-5}$. Авторы считают, что главной р-цией удаления радикалов C_3H_7 является распад по 1-му порядку на горячей Pt с образованием C_3H_8. Г. Лавровская

53956. **Реакция активного азота с метаном и этаном. Гартаганис, Уинклер** (The reactions of active nitrogen with methane and ethane. Gartaganis P. A., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 10, 1457—1463 (англ.)

Единственным продуктом р-ции атомов N с CH_4 (45—450°) является HCN. С ростом скорости поступления CH_4 выход HCN сначала растет, а затем приходит к насыщению. При взаимодействии атомов N с C_2H_6 при всех скоростях поступления C_2H_6 и т-рах (от —100 до +475°) единственным продуктом является HCN. Предлагается механизм р-ции: $N + CH_4 \rightarrow HCN + H_2 + H$; $H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$; $CH_3 + N \rightarrow HCN + 2H$. Для р-ции атомов N с CH_4 энергия активации E равна 13 *ккал/моль*, стерич. фактор $\sim 10^{-2}$. Для р-ции N с C_2H_6 для 100—150° $E = 2{,}7$, для 150—475° 6 *ккал/моль*; стерич. факторы соответственно 10^{-4} и 10^{-2}. Изменение энергии активации приписывается или сопутствующей р-ции атомов H, или р-ции других частиц, присутствующих в активном азоте. Р. Колесникова

53957. **Реакция атомов кислорода с ацетальдегидом. Цветанович** (Reaction of oxygen atoms with acetaldehyde. Cvetanović R. J.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 775—784 (англ.)

Главными продуктами р-ции атомов O, образующихся при сенсибилизированном Hg фоторазложении N_2O, с CH_3CHO при 25° являются $(CH_3CO)_2$ и H_2O; обнаружен также CH_3COCH_3. Авторы предлагают следующий механизм р-ции: $CH_3CHO + O \rightarrow CH_3CO + OH$ (1); $CH_3CHO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$; $CH_3CO + CH_3CO \rightarrow (CH_3CO)_2$. При изучении р-ции атомов O со смесью CH_3CHO-C_2H_4 получено отношение $k_1/k_2 = 0{,}7$, где k_2 — константа скорости р-ции $C_2H_4 + O$, энергия активации которой 3 *ккал/моль* (РЖХим, 1956, 50212). На основании этих данных авторы оценивают энергию активации р-ции (1) также равной ~ 3 *ккал/моль*. Р. Колесникова

53958. **Кинетика реакции ацетальдегида с двуокисью азота. Педлер, Поллард** (The kinetics of the reaction between acetaldehyde and nitrogen dioxide. Pedler A. E., Pollard F. H.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 1, 44—50 (англ.)

Определены константа скорости расходования NO_2 при его взаимодействии с CH_3CHO при 110—180° $K_{NO_2} = 10^{8,28} \exp(-15200/RT)$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ и константа скорости роста давления $K_p = 10^{6,69} \exp(-14300/RT)$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. В продуктах р-ции анализировались CO_2, CO, N_2O и N_2. Недостаток N_2 в балансе продуктов р-ции, изменяющийся по ходу р-ции в пределах 70—30%, авторы объясняют образованием CH_3NO_2,

CH_3ONO и CH_3ONO_2. Добавки NO не влияют на скорость р-ции; при конц-иях $CH_3CHO > 200$ *мм* рт. ст. наблюдается медленная р-ция между CH_3CHO и NO. Стадией, определяющей скорость р-ции, авторы считают образование промежуточного комплекса $CH_3CHO + NO_2 \rightarrow CH_3CHO \cdot NO_2$. Величина K_{NO_2}/K_p, рассчитанная в этом предположении, равна 5; среднее эксперим. значение 8. З. Майзус

53959. Пиролиз хлоралкенов. Часть III. Молекулярное разложение 1,2-дихлорэтилена. Часть IV. Радикально-цепное разложение 1,2-дихлорэтилена. Гудалл, Хаулетт (The pyrolysis of chloroalkenes. Part III. The molecular mode of decomposition of the 1 : 2-dichloreoethylenes. Part IV. The radical — chain decomposition of the 1 : 2-dichlorethylenes. Goodall A. M., Howlett K. E.), J. Chem. Soc., 1956, Aug. 2640—2646; 3092—3099 (англ.)

III. Пиролиз смеси *цис*-, *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтилена (I) при 360—475° и начальных давлениях P_0 31—478 *мм* рт. ст., приводящий к образованию HCl и CCl≡CH, в присутствии пропилена, *н*-гексана и *н*-пентана сильно ингибируется и идет мономолекулярно по мол. механизму. Скорость ингибированной р-ции практически не зависит от отношения поверхности сосуда к его объему. Порядок ингибированной р-ции изменяется с давлением от 1 до 2. Энергия активации E и предэкспонент падают с уменьшением P_0. При $P_0 = \infty$ $E = 52{,}7$ *ккал/моль*, $\lg A = 12{,}56$. Скорость предельно ингибированной р-ции увеличивается с добавкой в реакционную смесь $(C_2H_5)_2O$, что авторы связывают с энергетич. катализом.

IV. Продукты р-ции не влияют на кинетику разложения I. Замечен воспроизводимый период индукции, зависящий от начального давления I, т-ры и отношения поверхности сосуда к его объему. В сосуде с набивкой разложение I следует порядку 1,5, в сосуде без набивки порядок р-ции приближается к 1. Авторы предполагают радикально-цепную схему разложения с участием поверхности. Часть II см. РЖХим, 1955, 37149. Ф. Дьячковский

53960. Механизм перехода электронов в аквокатионах — реакция RH_2O^{3+} с Cr^{2+}. Мерман, Тауб, Пози (Mechanisms of electron transfer in aquo cations — the reaction of RH_2O^{+++} with Cr^{++}. Murmann R. K., Taube H., Posey F., A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 262—265 (англ.)

Кинетика р-ции $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ (I) $+ Cr^{2+} + 5H^+ \rightarrow 5NH_4^+ Co^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (II) изучалась в водн. р-ре в присутствии $HClO_4$ путем определения Cr^{2+} по ходу р-ции окислением его избытком Fe^{3+} с последующим амперометрич. титрованием выделившегося Fe^{2+}. Р-ция первого порядка по I и Cr^{2+} и бимолекулярная константа скорости k зависит от pH. Полагая, что $k = k_a + k_h/[H^+]$, авторы находят $k_a = 10^{8,7} \exp(-8700/RT)$ *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ и k_h при 0° 17, при 10,3° 34 мин$^{-1}$. Результаты, полученные с применением I, меченного O^{18}, показывают, что при конц-ии 0,2 *М* $HClO_4$ 55—93%, а при конц-ии 1 *М* $HClO_4$ 42—74% O^{18} переходит в II. В ходе р-ции наблюдается обогащение I O^{18} и N^{15} (коэф. разделения соответственно 1,043 и 1,003), что указывает на ослабление связей Co—O и Co—N в активированном комплексе. Д. Кнорре

53961. Кинетика гомогенного разложения перекиси водорода в щелочной среде. Цагарели К., Кокочашвили В. (წყალბადის ზეჟანგის ჰომოგენური კინეტიკა ტუტე არეში. ცაგარელი კ., კოკოჩაშვილი ვ.), თბილისის უნივერსიტეტის შრომები, Тр. Тбилис. ун-та, 1954, 54, 33—44 (груз.)

53962. Кинетика гетерогенного разложения перекиси водорода. Цагарели К., Кокочашвили В. (წყალბადის ზეჟანგის ჰეტეროგენული დაშლის კინეტიკა. ცაგარელი კ., კოკოჩაშვილი ვ.), თბილისის უნივერსიტეტის შრომები, Тр. Тбилисск. ун-та, 1956, 60, 129—136 (груз.; рез. русск.)

При распаде H_2O_2 в присутствии щелочи (I) при 20—70° преобладает гомог. р-ция в том случае, когда $[H_2O_2] > [I]$, и гетерог. р-ция при $[I] > [H_2O_2]$. Набивка из стеклянных капилляров уменьшает константу скорости гомог. р-ции и увеличивает константу скорости гетерог. р-ции вдвое. С увеличением конц-ии I уменьшается период индукции гомог. р-ции и растет соответствующая ей энергия активации. Добавки анилина увеличивают, а добавки бензойной к-ты уменьшают скорость гомог. р-ции. Обсуждается механизм гомог. разложения H_2O_2 в щел. среде. Р. Мардалейшвили

53963. Каталитическое действие комплексных соединений меди на реакцию окисления полифенолов. Корпусова Р. Д., Николаев Л. А., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 12, 2831—2832

Кинетика окисления пирогаллола (I) кислородом в присутствии комплексного соединения Cu с этаноламином изучалась в боратном буферном р-ре при pH 8,8—8,9 и 25° по кол-ву поглощенного O_2. Скорость окисления I в присутствии катализатора намного больше, чем без него, и следует нулевому порядку по I. Авторы предполагают, что нулевой порядок р-ции обусловлен образованием промежуточного комплекса медь — моноэтаноламин с I, скорость окисления которого является лимитирующей стадией процесса. А. Ревзин

53964. Изучение изотопного равновесия при реакциях, лимитирующая стадия которых включает расщепление по связи C^{14}—H. Ропп, Ходнет (Isotope fractionation studies of reactions with cleavage of a carbon-14 to hydrogen bond in the rate-determining step. Ropp Gus A., Hodnett Ernest M.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 587—588 (англ.)

При 37,5° изучены р-ции окисления хромовой к-той в разб. р-рах: $(CH_3)_2HC^{14}OH$ (I) $\rightarrow (CH_3)_2C^{14}O$ (1): $C_6H_5C^{14}H_2OH \rightarrow C_6H_5HC^{14}O$ (2). В случае р-ции (1) отношение констант скоростей $k_{C_{12}}/k_{C_{14}}$ (где $k_{C_{12}}$ — константа скорости для р-ции окисления $(CH_3)_2HC^{12}OH$), равно 1,035, что хорошо согласуется с величиной, рассчитанной теоретически (1,036). В случае р-ции (2) $k_{C_{12}}/k_{C_{14}} = 1{,}00$. Изотопный эффект при окислении I обсужден в соответствии с механизмом окисления, предложенным ранее (Halloway и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 65). Г. Королев

53965. О кинетике и равновесии реакции уравновешивания линейных метилполисилоксанов. I. Леньгьел, Прекопа, Тёрёк (Über Kinetik und Gleichgewicht der Aequilibrierungsreaktion von linearen Methylpolysiloxanen. I. Lengyel Béla, Prékopa András, Török Ferenc), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 1-2, 161—168 (нем.)

Исследована р-ция перегруппировки смеси метилполисилоксанов под воздействием H_2SO_4, приводящая к равновесию. Выведены ур-ния распределения по мол. весу как в ходе р-ции, так и для установившегося равновесия в предположении, что вероятность разрыва и образования отдельных связей Si—O не зависит от расположения этой связи в молекуле. А. Ревзин

53966. Поглощение этилена серной кислотой. Эллен, Юнгерс (L'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique. Hellin Michel, Jungers Joseph C.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 386—400 (франц.)

При поглощении C_2H_4 конц. H_2SO_4 устанавливается равновесие $H_2SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4 \rightleftarrows 2C_2H_5SO_4H$ с константой, равной ~ 5 при 0°—41°. Скорость прямой и обратной р-ций формально 2-го порядка, обе р-ции катализируются H^+. Этилсерная к-та реагирует с C_2H_4 быстрее, чем H_2SO_4. Получены кинетич. данные для различных стадий процесса. Х. Багдасарьян

53967. Механизм пинаколиновой перегруппировки. Часть III. Данные по общему кислотному катализу. Данкан, Линн (The mechanism of the pinacol — pinacone rearrangement. Part III. Evidence on general acid catalysis. Duncan J. F., Lynn K. R.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3674—3675 (англ.)

Скорость перегруппировки при 113,5° измерена в водн. р-рах слабых к-т — щавелевой и фосфорной; в р-рах NH_4Cl, NaH_2PO_4 и $NaH(CO_2)_2$ р-ция не идет. Результаты показывают, что изучаемая р-ция не подвержена общему кислотному катализу и протекает с измеримой скоростью только при катализе ионом H_3O^+. Часть II см. РЖХим, 1957, 47416. А. Ревзин

53968. Окисление ацетальдегида, катализированное солями металлов. Бон, Хобин, Рафейел (The metal-salt-catalyzed oxidation of acetaldehyde. Bawn C. E. H., Hobin T. P., Raphael L.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1210, 313—324 (англ.)

По скорости абсорбции O_2 изучалась кинетика окисления CH_3CHO при 25° в среде CH_3COOH в присутствии ацетатов Co, Mn и Cu. Активность катализаторов падает в ряду $Mn^{2+} > Co^{2+} > Cu^{2+}$. Кинетика р-ции следует ур-нию $dO_2/dt = k[CH_3CHO]^{3/2}[O_2]^0$, причем $k = 67$ мин$^{-1}$ моль$^{-1}$. В продуктах р-ции идентифицированы две перекиси — перуксусная к-та (I) и перекись (II), являющаяся продуктом взаимодействия I и CH_3CHO и имеющая, по-видимому, строение $CH_3CH(OOH)—O—C(=O)—CH_3$. Конц-ия II увеличивается с ростом конц-ии исходного CH_3CHO. Константа равновесия между II, CH_3CHO и I равна 0,34. Ацетаты Co, Mn и Cu катализируют также распад перекиси. Авторы считают, что начальной стадией процесса является переход металла (M) в состояние высшей валентности с последующими р-циями переноса электрона: $RCHO + M^{3+} \rightarrow RCO + M^{2+} + H^+$; $RCOOH + M^{3+} \rightarrow RCOOO + M^{2+} + H^+$; $RCOOH + M^{2+} \rightarrow RCOO + M^{3+} + OH^-$. З. Майзус

53969. Некатализированный гидролиз ацетангидрида в концентрированной уксусной кислоте. Янссен, Хейдел, Грейтхаус (Hydrolysis of acetic anhydride in concentrated acetic acid without catalysis. Janssen H. J., Haydel C. H., Greathouse L. H.), Industr. and. Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 197—201 (англ.)

Гидролиз ацетангидрида в р-рах конц. CH_3COOH изучался двумя калориметрич. методами. В эквимолекулярных р-рах при 25—50° и в р-рах, содержащих ацетангидрида (2,6 *M*) больше, чем воды (0,18—0,75 *M*) р-ция бимолекулярна. Но при увеличении и при уменьшении кол-ва ацетангидрида по сравнению с его кол-вом в эквимолекулярном р-ре происходит увеличение скорости р-ции. Энергия активации в эквимолекулярных р-рах равна 13,7 *ккал/моль*. Г. Капралова

53970. Изотопный эффект при гидролизе соединений Гриньяра. II. Ассарсон (Isotope effect in the hydrolysis of Grignard compounds. II. Assarsson Lars Olof), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1509—1510 (англ.)

Изучался изотопный эффект при гидролизе CH_3MgJ, C_6H_5MgJ и C_6H_5MgBr в смеси анизола и тетрагидрофурана. Гидролитич. агентом была H_2O, меченная тритием, или смесь H_2O и HCl, меченных тритием. Отношение констант скоростей $k_T : k_H$ для CH_3MgJ, C_6H_5MgJ и C_6H_5MgBr равно соответственно 0,71; 0,61 и 0,57. Часть I см. РЖХим, 1956, 31991. Ю. Лядова

53971. Кинетика алкил-кислородного расщепления при эфирном гидролизе. Часть VI. Образование олефинов. Хок, Стимсон (The kinetics of alkyl-oxygen fission in ester hydrolysis. Part VI. Olefin formation. Hawke J. G., Stimson V. R.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4676—4677 (англ.)

В 80%-ном C_2H_5OH изучалась катализированная HCl р-ция гидролиза *трет*-бутилбензоата, *трет*-бутил-2,4,6-триметилбензоата и *трет*-амилбензоата, идущая с образованием олефинов. Отношение р-ции, приводящей к образованию олефинов, ко всей р-ции не зависит от природы R′ в R′CO_2R. Образование олефинов следует 1-му порядку. Константа скорости гидролиза пропорциональна кислотности среды. Авторы предполагают мономолекулярный механизм гидролиза с образованием иона карбония. Часть V см. РЖХим, 1957, 33995. Р. Дьячковский

53972. Прямое хлорирование циклогексанона в жидкой фазе. Определение порядка реакции. Парьо, Руссон-Перрюш (Chloruration directe de la cyclohexanone en phase liquide, détermination de l'ordre de la réaction. Pariaud Jean-Charles, Rousson-Perruche Claude), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 2, 185—190 (франц.)

При хлорировании циклогексанона хлором (0,1—0,01 *M*) в р-ре CCl_4 при 20° образуются моно- и бихлорциклогексаноны (I и II). Порядок р-ции образования I равен 2. Исследованы ИК-спектры I и II. Полярография в р-рах вода-диоксан (20%) дает для I $E_{1/2} = -1,45$ *в*, для II $E_{1/2} = -0,90$ *в*. Х. Багдасарьян

53973. Кинетика реакций фенилизоцианата с некоторыми тиолами. Дайер, Гленн (The kinetics of the reactions of phenyl isocyanate with certain thiols. Dyer Elizabeth, Glenn John F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 366—369 (англ.)

Кинетика р-ции фенилизоцианата (I) с 1-бутантиолом (II) и 1-додекантиолом (III) в толуоле и с 2-метилпропаном, 2-тиолом (IV) в ксилоле изучалась при 25° в присутствии триэтиламина (V) дилатометрически и по убыли I. Бимолекулярная константа скорости $k \cdot 10^{-4}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ для всех тиолов пропорциональна конц-ии V и при конц-ии V $2,07 \cdot 10^{-4}$ *M* и соотношении I : тиол = 1 : 2 для II и III равна соответственно 2,33 и 2,01, при конц-ии V $2,012 \cdot 10^{-2}$ *M* и соотношении I : IV = 1 : 2 1,69. Величина *k* в случае II и III растет по ходу р-ции (что авторы объясняют катализом продуктами р-ции) и несколько меняется при изменении соотношения реагентов. В случае IV катализ продуктами р-ции не наблюдается и постоянство *k* выполняется до 50—80% превращения. Д. Кнорре

53974. Пламя. Траустель (Die Flamme. Traustel Sergei), Bergbauwissenschaften, 1956, **3**, № 9, 251—253 (нем.; рез. англ., франц.)

Приближенный теоретич. расчет формы и размеров диффузионных пламен при горении газов и распыленного жидкого топлива. Э. Б.

53975. Метод извлечения ионов, образующихся при интенсивном горении. Ванрёзель, Дельфосс (Une méthode d'extraction des ions formés dans une combustion vive. Vanreusel L., Delfosse J. M.), Ann. Soc. scient. Bruxelles, 1956, Sér. 1, **70**, № 1, 67—72 (франц.)

Описывается устройство для переноса ионов из пламени в камеру масс-спектрометра (МС) при миним. потерях на рекомбинацию ионов в соединяющем устройстве, основанном на принципе периодич. сообщения пламени с МС. Конструкция состоит из камеры с горелкой и промежуточной камеры, соединяющей основную камеру с МС с помощью двух перекрывающихся отверстий в неподвижном и вращающемся полированных дисках: 1-й — из спец. пластмассы, 2-й — из латуни. При отверстии диам. 2 *мм* и длительности его перекрытия ~10^{-3} сек. при давл. в пламени 50 и в МС 10^{-5} *мм* рт. ст. в соединительной камере под-

г.

а-
с.,

ая
л-
ая
я-
и-
ов
за
о-
об-
57,
ий
д-
о,
ус-
ire
s-
s.-

1—
ор-
я I
ра-
=

ян

ко-
of
ls.
ег.

ти-
ме-
при
че-
сти
ль-
но-
но
нии
тет
ро-
нии
ук-
ол-
pre
u s-
9,

ров
ен-
Б.

при
с с
une
M.),
—72

ла-
им.
цем
об-
еры
щей
аю-
по-
й —
сти
50
од-

держивается давл. 10^{-3} *мм*. Общий путь пробега ионов 50 *мм*; ионный ток в МС$\sim 10^{-10}$ *а*. А. Соколик

53976. Анализ исследований пламен траверсированием газоотборника. Фридман (Analysis of flame-traverse-studies with gas-sampling probes. Friedman Raymond), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1268 (англ.)

При определении скорости р-ции в пламенах по измерениям градиентов конц-ий с помощью отборочного анализа необходимо учитывать, что измеренная конц-ия какого-либо компонента в потоке в данном сечении зоны z_i может существенно отличаться от истинной его конц-ии y_i благодаря диффузионному переносу. Лишь для случая, когда скорость расходования компонента $i = ky_i$, определения z_i приводят к правильному результату, что подтверждено на примере определения z_{CO} и y_{CO} в пламени (РЖХим, 1956, 57555). А. Соколик

53977. К вопросу о структуре стационарного диффузионного факела. Маклаков А. И., Уч. зап. Казанского ун-та, 1956, **116**, № 1, 106—108

На примере цилиндрич. диффузионного ламинарного пламени показано подобие полей т-ры и конц-ий продуктов горения: $(T-T_0)/(T^*-T_0) = N/N^*$, где T, T_0, T^* — соответственно т-ра текущая, начальная и максим., N и N^* — текущая и максим. конц-ия продуктов горения. Полученное ур-ние подобия используется для определения распределения т-р и конц-ий исходных в-в и продуктов горения в восстановительной и окислительной зонах диффузионного пламени. А. Соколик

53978. Влияние поверхности на р-ции горения. Часть 1. Влияние обработки стенок реактора на реакцию $H_2 + O_2$. Часть 2. Активность поверхностей по отношению к возможным носителям цепей и промежуточным продуктам при горении. Уоррел (Surface effects in combustion reactions. Part 1. Effects of wall coating on the $H_2 + O_2$ reaction. Part 2. Activity of surfaces towards some possible chain-carriers and combustion intermediates. Warren D. R.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 199—205; 206—209 (англ.)

1. Изучено влияние состояния стенок сферич. реакционного сосуда (РС) диам. 73 *мм*, на взрывные пределы и скорость медленного окисления в смесях $H_2 + O_2$ при 460—580°. Относительно высокие величины нижнего предела, а следовательно, и высокая эффективность рекомбинации (ЭР) радикалов — носителей цепей, наблюдались в случае покрытия стенок слоем KOH, NaOH, MgO, $MnCl_2$, Al_2O_3, графитом, $K_2B_4O_7$, PbO, K_2HPO_4 и Ag. Умеренная ЭР обнаружена при покрытии стенок KCl, NaCl, CsCl, $Na_2B_4O_7$ или же при промывании пирексового РС щелочью; низкая — при покрытии $BaCl_2$, KH_2PO_4, NaH_2PO_4 или при промывании кварцевого РС к-той и очень низкая — при покрытии B_2O_3, P_2O_5 или при промывании пирексового РС к-той. В случае покрытия стенок MnO_2 и $CuCl_2$ происходит быстрая гетерог. р-ция. В РС, промытых H_3PO_4, наблюдалось последовательно 2—3 взрыва через 0,25—0,5 сек. Полученные данные использованы для расчета констант в ур-нии, выведенном ранее (Proc. Roy. Soc., 1952, **A211**, 86, 96). Обсужден механизм квадратичного разветвления, наблюдавшегося в РС с покрытием B_2O_3, а при высоких т-рах и в ряде других РС.

2. На поверхность тонкой пирексовой оболочки одной из двух термопар, симметрично расположенных внутри сферич. РС, наносился слой испытуемого в-ва и по разности показаний термопар измерялась относительная ЭР атомов H, O или смеси OH + H, получавшихся при разряде в атмосфере H_2, O_2 или в парах H_2O, а также относительная каталитич. активность (КА) при разложении H_2O_2 и O_3 по сравнению с чистой пирексовой поверхностью. Увеличение ЭР и КА при изменении поверхности в случае всех трех радикалов происходит практически в одном и том же порядке: пирекс $> B_2O_3 > P_2O_5 > KH_2PO_4 > BaCl_2 > Na_2B_4O_7 > KCl > Al_2O_3 > NaOH > PbO >$ графит $>$ Ag. Более низкая ЭР атомов H и более высокая ЭР атомов O на Ag по сравнению с Pt, по мнению авторов, обусловлена образованием в присутствии атомов O на поверхности Ag слоя черного окисла, ЭР на котором значительно выше, чем на неокисленной поверхности Ag. Г. Королев

53979. О скорости горения окиси углерода. Фридман, Сайферс (On the burning rate of carbon monoxide. Friedman Raymond, Cyphers Joseph A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 448—457 (англ.)

Для получения характеристик брутто-реакций горения CO измерялись скорости горения (v_u) в плоских пламенах CO при низких давлениях (смеси $CO - O_2 - N_2$-H_2O) при различных конц-иях CO, O_2 и H_2O. Т-ра горения поддерживалась постоянной (2010° К) соответствующим варьированием конц-ии N_2. Зависимость $v_u = 3{,}8 \cdot 10^6 (CO)_u (H_2O)_u^{0,5} (P/P_{атм})^{-0,24} \exp(-11130/T_в)$ определяет порядок брутто-реакции по CO и H_2O, энергию активации $E \approx 20$ *ккал/моль* и предэкспоненциальный фактор, равный $5{,}3 \cdot 10^9$ $(моль/см^3)^{-0,5}$ сек$^{-1}$. Рассчитанная по этим значениям скорость окисления CO в пламенах бедных пропано-кислородных смесей в 5,6 раз меньше, чем в пламени самого CO. Сопоставление v_u с равновесной конц-ией H для смесей с различным отношением CO : O_2 показывает, что между конц-ией H и v_u нет однозначного соотношения, как это утверждается в диффузионной теории (Tanford C., Pease R. N., J. Chem. Phys. 1947, 15, 431, 861). Добавление H_2O к сухой смеси C_3H_8-воздух (увеличение конц-ии H_2O в продуктах горения от 9,4 до 20,6%) не изменяет ни т-ры горения, ни v_u, но повышает скорость окисления CO за светящейся зоной пропорционально приблизительно $(H_2O)^{0,5}$. А. Соколик

53980. Пламена в смесях метана с воздухом вблизи нижнего предела воспламенения. Диксон-Льюис, Айлес (Flames in mixtures of methane and air near the lower limit of flammability. Dixon-Lewis G., Isles G. L.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 193—198 (англ.)

Горение метано-воздушных смесей у нижнего предела воспламенения (НП) исследовалось в видоизмененной горелке с плоским пламенем с электрич. нагревом стабилизационной сетки. Скорость горения (СГ) линейно растет с конц-ией CH_4. Минимальная СГ тем меньше, чем выше т-ра матрицы и стабилизирующей сетки, напр. 3,60; 3,28; 2,39 *см/сек* при т-рах сетки 497, 665, 905°. Методом трассирующих частиц обнаружено воздействие конвекции на газовый поток. Избыток энтальпии (H) в пламени изменяется в пределах 0,014—0,016 *кал/см*^{2} при изменении НП от 4,81 до 3,67% CH_4. Приблизительное постоянство H на НП, в согласии с результатами, полученными ранее (РЖХим, 1956, 46425), рассматривается как указание на то, что предел воспламенения обусловлен радиационными и кондуктивными тепловыми потерями. А. Соколик

53981. Спектры пламен и механизм горения в смесях с окислами азота. Вулфхард, Паркер (Spectra and combustion mechanism of flames supported by the oxides of nitrogen. Wolfhard H. G., Parker W. G.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 718—728 (англ.)

В спектрах испускания реакционной зоны (РЗ) пламени и сгоревших газов (СГ) обнаружены для смесей H_2-N_2O в РЗ полосы α-NH_3, NH, OH и NO, в СГ OH, для C_2H_4-N_2O в РЗ C_2, CH, CN, OH и NO, в СГ OH, для

H_2-NO в РЗ OH, O_2 и слабые NO, в СГ OH и O_2, для CH_4-NO (а также для других углеводородов, за исключением C_2H_2) в РЗ и СГ CH, CN, NH, OH, NO, слабые α-NH_3 и C_2, для CO-NO в РЗ и СГ полосы CO, OH и (в бедных смесях) O_2, для NH_3-NO в РЗ NH_2, NH, OH и NO. В смесях углеводородов с NO_2 наблюдаются 2РЗ: спектры излучения 1-й носят характер сплошного континуума, спектры 2-й аналогичны спектрам смесей данного углеводорода с NO. В спектрах поглощения РЗ обнаружены для смесей C_2H_4-N_2O NO и NH, для H_2-NO OH и γ-NO, для C_2H_2-NO CN и NO, для смесей низших углеводородов с NO полосы O_2, для NH_3-N_2O и NH_3-O_2 NH, для смесей углеводородов с NO_2 (в 1-й и начале 2-й РЗ) полосы NO. В H_2-NO_2 и CO-NO_2 наблюдается только одна РЗ и в СГ содержится NO. Обсуждаются возможные механизмы р-ций в пламенах указанных смесей. Э. Блюмберг

53982. **Спектры видимого излучения двустадийных пламен диэтилового эфира в плоском пламени горелки. Агнью, Агнью** (Visible emission spectra of two-stage flames of diethyl ether produced in flat-flame burner. Agnew William G., Agnew John T.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 12, 2224—2231 (англ.)

Постепенно обогащая смесь диэтилового эфира (I) с воздухом в горелке с плоским пламенем, получают стабилизированные пламена: нормальные горячие при 5—15% I, 2-стадийные при 16—45% I и одно холодное пламя (ХП) при 45—55% I. В спектре нормальных пламен богатых смесей обнаружены полосы OH (3064 А), CH (4313 А), C_2 (4383 А); в спектре бедных смесей отсутствуют полосы C_2 и появляются полосы HCO, аналогичные спектру этиленового пламени. В спектре ХП идентифицированы полосы CH_2O (3200—5100 А). В 2-стадийных пламенах смесей c $>$ 30% I 2-е пламя отличается от 1-го ХП усилением общей интенсивности излучения и, в частности, интенсивности полос в области 4600—4700 А с исчезновением полос 5100—5800 А. По мере обеднения смеси $<$ 30% I появляются и постепенно усиливаются с обеднением полосы CH (4313 А) и HCO (3730, 3502, 3377 А) — при ослаблении полос CH_2O. Спектр желтых пламен в смесях c $<$ 17% I соответствует черному излучению, но без выпадения сажи. Обсуждаются возможные различия в механизме р-ций, приводящих к образованию HCO в 2-стадийных пламенах углеводородов и I. А. Соколик

53983. **Экспериментальное исследование сгорания капель монерголя. Баррер, Муте** (Étude expérimentale de la combustion de gouttes de monergol. Barrère Marcel, Moutet Hélène), Rech. aéronaut., 1956, № 50, 31—38 (франц.)

Горение капель монерголя (I), подвешенных на кварцевой нити диам. 0,1 *мм* внутри горизонтальной трубчатой печи с циркулирующим потоком N_2 или воздуха, исследовалось по изменению размеров капли (0,8—2 *мм*) с помощью кинематографич. съемки в проходящем свете. При горении капель I в отличие от горения углеводородов образуется замкнутая зона горения, но в обоих случаях соблюдается зависимость $D^2 = D_0^2 - Kt$, где D_0 и D — начальный и текущий диаметры капли, t — время, K — константа горения, определяющая массовую скорость образования паров (напр., $1{,}01 \cdot 10^{-2}$ *см²/сек* для керосина и $1{,}08 \cdot 10^{-2}$ для *н*-гептана в воздухе при 650°). Начало воспламенения капли определяется по появлению излома на прямой $D(t)$. Для простых I ($C_2H_5ONO_2$, $C_3H_7ONO_2$) т-ра газа, при которой возникает воспламенение (ТВ), в N_2 выше, чем в воздухе; для H_2O_2 в N_2 ТВ 600°. В сложных I, напр., смесях HNO_3 с этил-, пропил-, бутил- и амилацетатами, K проходит через максимум при соотношении горючее : окислитель, равном 1,2 от стехиометрии; ТВ в $N_2 > 620°$, в воздухе $< 500°$. При $> 1000°$ среднее значение K_b может быть определено по времени горения t_b из ур-ния $K_b = D_0^2/t_b$. А. Соколик

53984. **Начальные свойства сферического взрыва. I. Теоретический анализ. II. Применение к зарядам ТЭН в воздухе и в воде. Холт** (The initial behaviour of a spherical explosion. I. Theoretical analysis. II. Application to PETN charges in dir and water. Holt M.), Proc. Roy. Soc., 1956, A234, № 1196, 89—109; 110—115 (англ.)

I. Исследование начальных свойств сферич. взрыва с учетом случая, когда продукты взрыва и среда, в которой распространяется возмущение, описываются произвольными ур-ниями состояния.

II. Применение результатов теоретич. анализа начала распространения сферич. взрыва для расчета возмущений, вызванных взрывом сферич. заряда ТЭН в воздухе и воде. При расчете принимается ур-ние состояния продуктов взрыва в виде $p/\rho = RT + ap + bp^2 + cp^3$; ур-ние состояния воды $p = B(\rho/\rho_0) - 1)$; воздух считается политропич. газом. Указывается, что вторая ударная волна в воде с самого начала сходится к центру взрыва. А. Гладков

53985. **Дефекты решетки и реакционная способность окиси цинка. Шваб, Рау** (Fehlordnung und Reaktionsvermögen des Zinkoxyds. Schwab G.-M., Rau M.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 1-2, 127—132 (нем.)

Изучена кинетика р-ции $ZnO + CuSO_4 \rightarrow CuO + ZnSO_4$ с использованием чистой ZnO и смесей ZnO + 1 мол. % Li_2O (А) и ZnO + 1 мол. % Ga_2O_3 (Б). Глубина р-ции определялась оптич. методом по коэф. поглощения стехиометрич. смесей ZnO с $CuSO_4$ после 0,5-часового нагревания их при 400, 500, 600 и 800°. Наиболее низкие т-ры (230—250°) начала интенсивной р-ции обнаружены для А. Ga^{3+} при т-рах $\leqslant$ 500° оказывает тормозящее действие на р-цию, выше 500—600° р-ция с Б протекает со скоростью, более высокой, чем с чистой ZnO. Энергия активации найдена для ZnO 25,05; для А 7,76 и для Б 35,65 *ккал/моль*. Изменения скорости р-ции, лимитирующей стадией которой является диффузия ионов, авторы объясняют увеличением конц-ии ионов Zn^{2+} в междуузлиях при внедрении ионов Li^+ в решетку ZnO и уменьшением этой конц-ии при внедрении ионов Ga^{3+}. М. Сахаров

53986. **Энергетика и статистическая механика кинетики превращений в твердой фазе. Брэдли** (The energetics and statistical mechanics of the kinetics of solid→solid reactions. Bradley R. S.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 10, 1347—1354 (англ.)

Выведены кинетич. ур-ния превращений в твердой фазе, идущих через промежуточное газообразное состояние. Отмечено, что для многих систем энергия активации р-ций в твердой фазе при низких т-рах равна теплоте сублимации лабильной фазы. Эксперим. данные обсуждаются с учетом современных теорий роста кристаллов. Приведен ряд примеров превращений в твердом состоянии, не идущих через пар (желтая модификация HgJ_2 → красная, белое Sn → серое). Разбираются трудности, возникающие при попытках интерпретировать независящий от т-ры множитель в кинетич. ур-ниях р-ций в твердой фазе при предположении о промежуточном парообразном состоянии. Обсуждаются также теории р-ций в твердой фазе, учитывающие несовершенства кристаллич. решетки. Автор приходит к выводу, что изучение превращений монокристаллов может оказаться более плодотворным для развития кинетики р-ций в твердом состоянии, чем теория промежуточного перехода в парообразное состояние. А. Ш.

53987. Об энергии активации термического распада перманганата калия. Смирнова Н. И., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2648—2655

Выведены ф-лы для вычисления констант скорости и энергий активации отдельных стадий термич. распада $KMnO_4$. Показано, что энергия активации роста ядер твердого продукта значительно меньше энергии активации обеих стадий процесса возникновения начальных центров, что, по мнению автора, указывает на каталитич. действие твердого продукта.
Л. Березкина

53988. О механизме окисления металлов по непараболическому закону. Хауффе (Sur le mécanisme d'oxydation des métaux à loi non-parabolique. Hauffe Karl), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 10, 855—870 (франц.)

Рассматриваются механизм образования поверхностных пленок на металлах и причины, приводящие к отклонению скорости этого процесса от параболич. закона. Обсуждаются образование поверхностных слоев при низких и умеренных т-рах (хим. адсорбция и образование заряженных поверхностных слоев, процессы миграции через поверхности раздела, образование тонких и сверхтонких окисных пленок), а также образование поверхностных слоев на металлах в р-рах электролитов. Библ. 39 назв.
В. Вассерберг

53989. Электронографическое исследование кристаллизации и окисления тонких пленок германия. Трийа, Терсиан, Фурдё (Étude par diffraction électronique de la cristallisation et de l'oxydation de films minces de germanium. Trillat J. J., Tertian L., Fourdeux A.), Vide, 1956, **11**, № 64, 190—193 (франц.)

Проведено электронографич. исследование тонких ($\sim$ 200 A) пленок Ge высокой чистоты, полученных испарением в вакууме ($\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) и конденсацией на палладий или на монокристалл NaCl. Методом непрерывной съемки показано, что первоначально образующийся аморфный Ge при медленном нагревании до 490—500° переходит в кристаллы куб. системы типа алмаза. При нагреве до 525° линии на электронограммах исчезают (вследствие испарения Ge). При окислении на воздухе пленок Ge, нанесенных на золотую подложку толщиной $\sim$ 1000 A при 550°, наблюдается поликристаллич. структура, при 580—600° появляется аморфная фаза, отличная от исходного Ge, выше 660° — кристаллич. фаза, соответствующая GeO_2. При окислении в вакууме $\sim 10^{-3}$ *мм* рт. ст. GeO_2 не образуется.
В. Вассерберг

53990. Кинетика образования пористых или неплотно прилегающих пленок. Берченалл (Kinetics of formation of porous or partially detached scales. Birchenall C. Ernest), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 11, 619—624 (англ.)

На ряде простых моделей показано, что развитие пористости в окисле или на границе металл — окисел может сильно влиять на кинетику роста окисных пленок на металлах. Полученные в последнее время опытные данные, находящиеся в кажущемся противоречии с теорией Вагнера, могут быть объяснены при учете влияния пористости, так же как и более ранние эксперим. данные, полученные при изучении окисления Co и диффузии ионов Co^{2+} в слой окисла, и аналогичные данные для Cu.
Б. Березкина

53991. Микрографическое травление урана химическим окислением. Монти, Блок (Attaque micrographique de l'uranium par oxydation chimique. Monti H., Bloch J., m-me), Métaux (corros.-inds), 1956, **31**, № 375, 444—450 (франц.)

Предложен метод травления урана и его сплавов для целей микрографии путем хим. окисления, что позволяет производить исследования микроструктуры образцов в неполяризованном свете. В качестве окислителей использованы р-ры нитрата и пирофосфата Na.
В. Фролов

53992. Обмен F^{18} между фторидами металлов и газообразными соединениями фтора. Генс, Уэтингтон, Брози, Ван-Артсдален (The exchange of F^{18} between metallic fluorides and gaseous fluorine compounds. Gens T. A., Wethington John A., Jr, Brosi A. R., Van Artsdalen E. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1001—1002 (англ.)

С помощью радиоактивного изотопа F^{18} изучен изотопный обмен между фторидами щел. металлов и различными газообразными соединениями фтора (C_3F_8, C_4F_{10}, $(C_2F_5)_2O$, SF_6, SiF_4). Измерения радиоактивности производились сцинтилляционным счетчиком. SF_6 обменивается только при т-рах > 300°, все остальные соединения — при т-рах < 250°. C_3F_8 обменивается легче, чем CF_4, C_4F_{10} и $(C_2F_5)O$. SiF_4 обменивается уже при комнатной т-ре, но при повышении т-ры образуются фториды более сложного состава. Среди фторидов щел. металлов активность обмена на 1 $м^2$ поверхности соли располагается в ряд Cs > Rb > K, Na, Li.
В. Фролов

53993. Катализ на тонких никелевых слоях. Ринеккер, Хансен (Katalyse an dünnen Nickelschichten. Rienäcker G., Hansen N.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 887—891 (нем.)

При 200° изучены адсорбция H_2, разложение HCOOH (I) и гидрирование бутадиена (II) и C_6H_6 (III) на напыленных Ni-пленках с измерением сопротивления (*R*) последних в ходе р-ции. Необратимое падение *R* при адсорбции первых порций H_2 свидетельствует, по мнению авторов, об образовании слоя Ni—H с переходом электронов H к металлу. Адсорбция H_2 на Ni—H-слое, а также гидрирование на нем II и III в присутствии избытка H_2 приводят к обратимому уменьшению *R*. Воздействие одного II на Ni—H-слой при 200° вызывает увеличение *R*. По мнению авторов, Ni—H-слой обладает каталитич. активностью (КА), а хемосорбированный H_2 не вытесняется с поверхности пленки при гидрировании в присутствии избытка H_2. При разложении I на Ni—H-слое вслед за начальным быстрым ростом *R* следует период медленного уменьшения *R*. При адсорбции I на наиболее тонких пленках $|\Delta R/R|$ значительно выше, чем при адсорбции H_2 и CO. Авторы приписывают начальный рост *R* хемосорбции I и считают полученные результаты подтверждением механизма р-ции, предложенного ими ранее (РЖХим, 1957, 14819). Установлено практич. постоянство КА пленок при уменьшении их толщины, падение КА с ростом т-ры прокаливания и прохождение КА через минимум (при 340°) при увеличении т-ры конденсации. Обнаружено повышение КА пленок, полученных конденсацией в присутствии H_2 или совместной конденсации с CaF_2.
М. Сахаров

53994. О выяснении элементарных процессов при адсорбции кислорода на прозрачных висмутовых пленках посредством измерения сопротивления. Зурман, Кейне (Über die Ermittlung der Elementarprozesse bei der Adsorption von Sauerstoff an durchsichtigen Wismutfilmen durch Widerstandsmessung. Suhrmann R., Keune H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 898—905 (нем.)

Измерены сопротивления (*R*) прозрачных (с толщиною 15—20 mμ) Bi-пленок в ходе адсорбции O_2 при начальных давлениях O_2 (*p*) 10^{-5}—10^{-1} *мм* рт. ст. и т-рах (*T*) 77—293° K. Значительное уменьшение *R* при низких *p* и *T* при адсорбции O_2 на пленках Bi, предварительно прогретых при 115°, привело авторов к предположению о существовании на поверхности Bi, наряду с центрами с малым электронным сродством (*X*), значительно большего числа центров с большим *X*, адсорбция на которых приводит к образованию

иона O_2^+. Адсорбция на центрах с малым *X*, обнаруживаемая при повышении *T* или *p*, происходит, по-видимому, с диссоциацией O_2 на атомы и сопровождается переходом к ним электронов металла. При адсорбции O_2 на пленках Bi, отличающихся повышенной конц-ией свободных электронов и пониженной работой выхода (не подвергнутых нагреванию при 115° или содержащих 2—3% Te), нет указаний на образование O_2^+. М. Сахаров

53995. **О выяснении элементарных процессов при разложении муравьиной кислоты на никелевом контакте посредством электронного взаимодействия. Зурман, Ведлер** (Über die Ermittlung der Elementarprozesse beim Ameisensäurezerfall am Nickelkontakt durch elektronische Wechselwirkung. Suhrmann R., Wedler G.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 892—897. Diskuss., 898 (нем.)

Для выяснения природы первичных продуктов разложения HCOOH (I) на напыленных в вакууме Ni-пленках проведены измерения сопротивления пленок (*R*) при адсорбции I при начальных давлениях I 10^{-5}, 10^{-3} и 10^{-1} *мм* рт. ст. Адсорбция I при 90° K приводит к уменьшению *R*, происходящему практически мгновенно после впуска I в реактор; в дальнейшем *R* со временем не изменяется. Так как разложения I при этом не происходит, то, по мнению авторов, уменьшение *R* следует приписать смещению электронов хемосорбированных молекул I к металлу. При 293° K за быстрым уменьшением *R* после впуска I в реактор, обусловленным хемосорбцией I, следует период сравнительно медленного роста *R*. Доказано, что это возрастание *R* связано с разложением хемосорбированных молекул I. Авторы делают вывод, что разложение I на Ni-пленках протекает с первичным образованием CO и H_2O, так как только образованием CO можно объяснить наблюдаемое увеличение *R* (см. след. реф.) после первоначального его резкого падения в результате адсорбции I. Измерение изменения *R* со временем позволило авторам установить также порядок р-ции разложения I при различных давлениях. М. Сахаров

53996. **Элементарные процессы при диссоциации молекул на катализаторе. Зурман** (Einzelvorgänge beim Zerfall von Molekeln am Katalysator. Suhrmann R.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 24, 784—789 (нем.; рез. англ., франц.)

Измерением сопротивления (*R*) напыленных в вакууме Ni-пленок (Ni) установлено, что при 293° K *R* Ni уменьшается при адсорбции H_2, паров H_2O, CO_2 и увеличивается при адсорбции CO и O_2 (для H_2 и O_2 аналогичные результаты получены и при 90° K). Уменьшение *R* при адсорбции H_2 автор объясняет диссоциацией H_2 на атомы с переходом электронов от H-атомов к Ni, а также возможным образованием H_2^+-ионов. Уменьшение *R* при адсорбции H_2O и CO_2 автор приписывает смещению к Ni свободной пары электронов O-атомов этих молекул. Увеличение *R* при адсорбции CO и O_2 приписывается смещению электронов Ni к молекулам CO и O_2; при этом предполагается диссоциация O_2 на атомы. Приведены данные об изменении *R* Ni при адсорбции HCOOH и *R* пленок Bi при адсорбции O_2 (см. пред. реф.). М. Сахаров

53997. **Влияние состава смешанных катализаторов ZnO-Fe_2O_3 и ZnO-Cr_2O_3 на электропроводность и каталитическую активность. Белянский А., Дерень Г., Габер Г., Мровец С.**, Бюл. Польской АН, 1956, Отд. III, **4**, № 8, 523—526

Изучено влияние состава смешанных катализаторов (К) ZnO-Fe_2O_3 (оба окисла — электронные полупроводники) и ZnO-Cr_2O_3 (Cr_2O_3 — дырочный полупроводник) на электропроводность и на их каталитич. активность по отношению к дегидрогенизации C_2H_5OH. Зависимости выходов р-ции, а также изменений логарифма электропроводности от состава К различны для каждой из изученных систем и более сложны, чем для исследованных ранее К MgO-Cr_2O_3. (РЖХим, 1956, 39075). В. Фролов

53998. **Электропроводность и каталитическая активность смесей $ZnO + Fe_2O_3$. Белянский, Дерень, Хабер** (The electric conductivity and catalytic activity of ZnO—Fe_2O_3 mixtures. Bielanski A., Deren J., Haber J.), Bull. Acad. polon sci., 1955, Cl. 3, **3**, № 4, 223—227 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 28534.

53999. **Связь между каталитической активностью и электропроводностью смешанных катализаторов ZnO—Cr_2O_3. Дерень, Хабер, Мровец** (Relation between the electric conductivity and catalytic activity of ZnO—Cr_2O_3 mixed catalysts. Dereń J., Haber J., Mrowec S.), Bull. Acad. polon. sci., 1956, cl. 3, **4**, № 2, 107—111 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 22434.

54000. **Аномальная каталитическая активность восстановленного серебра. Хирота, Кобаяси** (An anomalous catalytic activity of reduced silver. Hirota Kozo, Kobayashi Yasushi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 9, 996—998 (англ.)

Несмотря на жесткие условия восстановления Ag-катализатора водородом (250—275°, продолжительность восстановления до нескольких десятков часов), Ag удерживает кислород в кол-ве, превосходящем монослой. Этот «остаточный кислород» очень прочно связан с Ag, образуя, по-видимому, один или два подповерхностных слоя, способных к обмену с кислородом газовой фазы, но не обменивающихся с CO и CO_2. Обезгаживание серебра эвакуацией (без восстановления водородом) является более мягким средством очистки поверхности, в этом случае остаточный кислород способен к обмену с CO_2, что указывает на то, что кислород частично находится на поверхности в адсорбированном состоянии. В. Фролов

54001. **Сравнение ультрафиолетовых спектров пламени при горении смеси метана с воздухом и излучения при каталитическом сжигании этой смеси на нагретой до высокой температуры платиновой нити. Эро, Бюсьер, Доманский** (Émissions ultraviolettes comparées d'un mélange air-méthane en combustion de flamme et en combustion catalytique sur filament de platine à haute température. Eyraud Charles, Bussière Paul, Domanski Barthélémy), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1604—1607 (франц.)

Показано, что лучистая энергия, выделяющаяся при каталитич. сгорании CH_4 на накаленной Pt-нити, участвует, главным образом, в тепловом излучении нити, не давая характеристич. полос, аналогичных полосам спектра пламени CH_4. В. Фролов

54002. **Кинетика каталитической конверсии метана с водяным паром. Оболенцев Р. Д., Рождественский В. П.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 12, 1861—1865

Показано, что эксперим. данные по кинетич. конверсии CH_4 с паром H_2O на промышленном Ni-катализаторе подчиняются эмпирич. ур-нию, предложенному Лейбуш и Людковской (РЖХим, 1956, 39089). В струевой установке, обеспечивавшей хорошую воспроизводимость результатов, при 550, 600, 700 и 800°, соотношениях пар : газ, равных 2 : 1 и 3 : 1 и объемных скоростях подачи исходной смеси 500—17 000 об. на 1 об. катализатора в час зависимость парц. давления CH_4 (P_{CH_4}) от времени контакта τ описывается обобщенным ур-нием $\ln[(P_н - P_к)/(P - P_к)] = a \cdot \tau^b$ (С. А. Казеев, Кинетич. основы металлургич. процессов Л., 1946),

где $P_н$ и $P_к$ — значения P_{CH_4} соответственно при $\tau = 0$ и $\tau \to \infty$; a и b — параметры, зависящие от т-ры. Увеличение содержания пара H_2O в исходной смеси а также повышение т-ры приводят к увеличению роли гомогенно протекающих процессов. Найдено, что CO и CO_2 образуются одновременно и независимо, вопреки распространенному мнению об их последовательном образовании. В. Фролов

54003. **Изучение с помощью O^{18} автоокисления этанола, катализируемого платиной. Роттенберг, Берчи** (Untersuchung über die Platin-katalysierte Autoxydation von Äthanol mit Hilfe von O^{18}. Rottenberg Max, Baertschi Peter), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 1973—1975 (нем.; рез. англ.)

С помощью O^{18}, введенного либо в H_2O, либо в O_2, при 70—80° изучено автоокисление C_2H_5OH (I) в водн. р-ре со взвешенным в нем $BaCO_3$ в присутствии Pt, нанесенной на уголь. Образующаяся CH_3COOH (II) изолировалась в виде ацетата Ba; действием на последний 100%-ной H_3PO_4 получали CO_2 для масс-спектрометрич. анализа. Лишь ~5% O^{18} из меченого O_2, продувавшегося через р-р I, входит в состав II, тогда как из H_2O^{18} в состав II переходит 70—80% O^{18}. Авторы объясняют полученные результаты интенсивным обменом кислорода между первично образующимся CH_3CHO (III) и H_2O, а также участием H_2O в возможном образовании из III гидрата гидроперекиси ($CH_3C(OH)_2OOH$) с последующим его гидролизом. Не исключается также возможность цепной р-ции окисления с участием OH-радикалов, способных к интенсивному обмену кислорода с H_2O. М. Сахаров

54004. **О влиянии способа приготовления и носителя на каталитическую активность окиси хрома в реакциях дегидрогенизации и дегидратации. Толстопятова А. А., Дулицкая К. А., Баландин А. А.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1256—1265

В проточной установке при атм. давл. и 280—540° изучена кинетика р-ций: дегидрогенизации метилциклогексана (1), изопропилового спирта (2) и муравьиной к-ты (3) и дегидратации последних двух соединений (4), (5) на катализаторах: Cr_2O_3, осажденной аммиаком (К—1) и Cr_2O_3 на асбесте, осажденной содой (К — 2). Найдены энергии активации (кал/моль): р-ции (1) 22000 и 27000, (2) 12350—9800 и 17100, (3) 12700 и 142000, (4) 15200 и 28600, (5) 32000 и 35000, для К-1 и К—2, соответственно. Рассчитаны величины энергий связи реагирующих атомов H, O, C с катализатором (Q_{HK}, Q_{CH}, Q_{OK}) и адсорбционные потенциалы. Показано, что изменение природы осадителя слабее всего влияет на Q_{HK}, несколько сильнее на Q_{CK} и наиболее сильно на Q_{OK} (максим. изменения в условиях данной работы 4, 10 и 21 ккал/моль соответственно). По отношению к введению носителя — асбеста наиболее чувствительна связь Q_{OK}. В. Вассерберг

54005. **Международный каталитический конгресс в Филадельфии 10—14 сентября 1956 г.** (Internationaler Katalyse-Kongreß 1956 Philadelphia, Pa., 10. bis 14. September 1956.—), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 2, 91—94 (нем.)

54006 К. **Физика горения и взрыва. (Учебн. пособие для ун-тов). Хитрин Л. Н.** М., МГУ, 1957, 442 стр., илл., 15 р. 20 к.

См. также: Кинетика: органич. р-ций 54260, 54262—54268, 54288; р-ции катализируемых ферментами 17280Бх, 17409Бх; полимеризации 54635. Радикальные р-ции 54274—54279. Скорость пламени 55385

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

54007. **О механизме фотохимического окисления газообразных углеводородов. Фок Н. В., Налбандян А. Б.** В сб.: Вопр хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 219—231

54008. **Действие света на нормальные диазоаты и изодиазоаты. Ле-Февр, Соза** (The action of light on normal and isodiazoates. Le Fèvre R. J. W., Sousa J. B.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 745—753 (англ.)

УФ-спектры поглощения 10^{-4} *M* р-ров (в 0,15 н. водн. NaOH) изодиазоатов, полученных из анилина, *n*-хлоранилина, *n*-броманилина и сульфаниловой к-ты, имеют полосу поглощения с максимумом 270—280 *мμ*, $\lg \varepsilon \approx 4,1$, в то время как спектры поглощения р-ров соответствующих нормальных диазоатов при этих длинах волн имеют лишь слабый изгиб. Облучение р-ров изодиазоатов приводит к образованию нормальных изомеров, сопровождающемуся необратимым разложением. И. Верещинский

54009. **О спектральном распределении чувствительности к свету некоторых химических веществ и о предохраняющих от света сосудах. IV. Экспериментальное устройство для облучения. V. Облучение растворов йодистоводородной кислоты и йодоформа. Карльсен** (Om lysfølsomme stoffers spektralfølsomhed og om strålingsbeskyttende beholdere. IV. Bestrålingsopstilling B. V. Bestråling of jodbrinte — og jodoformopløsning. Carlson Tage), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, 30, № 6, 173—220 (датск.; рез. англ.)

IV. Описан монохроматор для источников типа вольтовой дуги, представляющий систему коаксиальных линз из низкодисперсного стекла, погруженных в высокодисперсную жидкость при постоянной т-ре.

V. Исследовано фотоокисление водн. р-ров HJ и р-ра CHJ_3 в этаноле. Cu^{2+} ускоряет окисление р-ра HJ в темноте, но замедляет его фотоокисление. Фотоокисление как р-ров HJ, так и CHJ_3 замедляется по мере накопления в р-ре J_2. Воспроизводимые результаты при фотоокислении CHJ_3 получаются только в р-рах этанола, хорошо очищенных от альдегида и предварительно облученных. Часть III см. РЖХим, 1957, 41557. Из резюме авторов

54010. **Основы фотографического процесса. Николае** (Bazele procesului fotografic. Nicolae Marieta), Gaz. mat. şi fiz., 1956, A8, № 11, 575—583 (рум.)

54011. **Распад этилена в электрическом разряде. Редди, Бартон** (Decomposition of ethylene in an electric discharge. Reddy M. Prakasa, Burton Milton), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 813—820 (англ.)

Исследовано действие электрич. разряда (110—210 *в*, 14—64 *ма*) на C_2H_4 и смеси C_2H_4 с H_2, D_2, $H_2 + D_2$, C_2H_2, C_2D_2 и C_2D_4 при атмосферном давлении (РЖХим, 1955, 23374). Скорость распада C_2H_4 линейно зависит от конц-ии C_2H_4 и напряжения на электродах и пропорциональна корню квадратному из силы тока. Состав продуктов распада (ммоль на 0,100 ммоль разложенного C_2H_4): H_2 0,126, C_2H_2 0,046, CH_4 0,0012, бутадиен 0,0037, винилацетилен 0,00043, бензол 0,00016 и полимерные продукты различного состава. Изменение давления в системе или применение быстрых электронов (1,5 *Мэв*) вместо разряда изменяет состав образующихся продуктов. При введении в систему H_2 или D_2 выход C_2H_2 заметно увеличивается, причем в присутствии D_2 в заметных кол-вах образуется HD; воз-

никающая при этом смесь $H_2 + HD + D_2$ не является равновесной смесью. Равновесная смесь получена при действии разряда на смесь $C_2H_4 + C_2D_4$. В случае смеси $C_2H_4 + C_2D_2$ HD и H_2 образуются приблизительно в равных кол-вах; выход D_2 незначителен. Предполагается участие возбужденных радикалов C_2H_3.
А. Праведников

54012 К. Об определении величины зерен в непроявленных фотографических слоях путем определения их светорассеяния. Кох (Beitrag zur Bestimmung der Korngröße unentwickelter photographischer Shichten mit Hilfe ihres Streuvermögens. Diss. Koch Beat. Einsiedeln Benziger, 1953, 96 S.) (нем.)

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

54013. Ассоциация молекул воды в водных растворах, определенная на основании данных о скорости звука. Номото (State of association of water molecules in aqueous solutions as deduced from sound velocity data. Nomoto Otohiko), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 11, 1146—1152 (англ.)

Принимая, что для смесей органич. жидкостей мол. сжимаемость есть линейная функция мол. состава, автор вычисляет теоретич. значение сжимаемости β_{cal}. Наблюдаемая сжимаемость водн. р-ров (β_{exp}) меньше на некоторую величину $\Delta\beta$, обусловленную разрушением рыхлых мол. ассоциатов. Обозначая мольные доли ассоциированных и единичных молекул в чистой воде через n_{a0} и n_{s0}, находим изменение числа молей ассоциатов при растворении Δn_a из соотношения $\Delta n_a/n_{a0} = \Delta\beta v/\beta_{r0} v_w$, в котором v и v_w — мол. объемы р-ра и воды, и β_{r0} — релаксирующая часть сжимаемости, обусловленная разрушением мол. ассоциатов. На основании результатов ультраакустич. измерений вычислены изменения n_a и n_s в водн. р-рах метанола, этанола, *н*-пропанола, *изо*-пропанола и ацетона в зависимости от конц-ии растворенного в-ва. Концентрационная зависимость n_a и n_s характерна для каждого из р-ров и в исследованных р-рах весьма различна. Те же соображения позволяют вычислить в удовлетворительном согласии с опытом коэфф. поглощения ультразвука.
Б. Кудрявцев

54014. Опытное исследование звуколюминесценции водных растворов. Гюнтер, Цейль, Гризар, Хейм (Versuche über die Sonolumineszenz wäßriger Lösungen. Günther P., Zeil W., Grisar U., Heim E.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 188—201 (нем.)

Фотографически и фотоэлектрически исследовались общая интенсивность и спектральное распределение звуколюминесценции (ЗЛ) воды и водн. р-ров LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ при насыщении р-ров газами: Xe, Kr, Ar, He, O_2. В стоячих волнах ЗЛ локализуется в пучностях давления. Яркость ЗЛ водн. р-ров газов уменьшается в последовательности: Xe, Kr, Ar или O_2 и возрастает при растворении солей. Действие солей при равном заряде катиона уменьшается с возрастанием ионного радиуса. Спектры ЗЛ р-ров обнаруживаются как сплошное излучение от ИК-части до ближней УФ-части. В р-рах солей некоторых щел. и щел.-зем. металлов наблюдаются линии атомных спектров и полосы молекул CaOH и SrOH. Исследование не позволяет решить вопрос о механизме (термич. или электрич.) возбуждения ЗЛ. Максим. энергия, необходимая для возбуждения спектра ЗЛ, равна $\sim$4,0 *эв*.
Б. Кудрявцев

54015. Растворимость кислорода в водных растворах некоторых электролитов. Лепинь Л. К., Мацеевский Б. П., Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, 9, 55—63

Определена растворимость O_2 воздуха в водн. р-рах хлоридов, K, Zn и Al различных конц-ий при 20°. Найдено, что в эквивалентных р-рах этих солей растворимость O_2 одинакова.
Резюме авторов

54016. Обратимая ассоциация кофеина и некоторых гомологов кофеина в водном растворе. Гатман, Хигути (Reversible association of caffeine and of some caffeine homologs in aqueous solution. Guttman David, Higuchi Takeru), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 1, 4—10 (англ.)

Исследования распределения кофеина и его гомологов (1-этилтеобромин, 7-этилтеофиллин, теофиллин, 7-пропилтеофиллин, 7-бутилтеофиллин) между дистилл. водой и органич. фазой (смесь бензола 30% и изооктана 70% об.) для всех возможных конц-ий при т-рах 0°—35° показывают, что кофеин и его гомологи в значительной степени ассоциируют в водн. фазе, причем наиболее сильно выражена ассоциация в виде моно-, ди-, и тетрамерных форм. Степень ассоциации гомологов понижается с возрастанием длины боковой цепи. Однако 1-этилтеобромин в водн. р-ре находится лишь в моно- и димерной формах. Межмолекулярные силы при таких взаимодействиях, по-видимому, имеют ту же природу, что и при образовании мол. комплексов.
Н. Рябцев

54017. Некоторые явления, обусловленные диффузией в люминесцентных растворах. Яблонский (A note on the diffusion controlled processes in luminescent solutions. Jabłoński A.), Acta phys. polon., 1956, **15**, № 4, 263—266 (англ.; рез. русск.)

Дано истолкование физ. смысла константы λ (вероятности перехода люминесцентного центра из одной группы в другую), введенной формально в предыдущих сообщениях (РЖХим, 1956, 64544).
В. Анохин

54018. Концентрированные растворы неэлектролитов. Боно (Contribution à l'étude des solutions concentrées de non-électrolytes. Bono David), Ann. chimie, 1956, **1**, juill.-aout, 588—634 (франц.)

Рассмотрены понятия об идеальных и о реальных р-рах, причем подчеркнуто, что отклонения свойств р-ров от идеальных могут быть обусловлены как явлениями хим. природы (ассоциацией, диссоциацией, сольватацией), так и действием физ., ван-дер-ваальсовых сил. Предложен графич. метод определения взаимной растворимости в бинарных жидких системах и метод расчета крит. т-ры расслоения и расчета всей кривой расслоения, основанный на использовании ур-ния Скэтчарда (Scatchard G., Chem. Rev., 1931, **8**, 321). Излагается методика измерений статич. методом давления пара р-ров фенола, *о*-, *m*- и *p*-крезолов и шести изомерных ксиленолов в CCl_4 при 20°, а также методика измерений поглощения этих р-ров в ближней ИК-области (1—1,7 μ). Попутно изучена скорость кристаллизации ксиленолов и показано, что величина максим. скорости кристаллизации может быть применена как критерий чистоты этих в-в. У всех изученных р-ров наблюдаются сильные положительные отклонения от закона Рауля, а измерения коэфф. поглощения позволяют заключить, что молекулы всех изученных в-в находятся в ассоциированном состоянии.
В. Михайлов

54019. Участие растворителя в реакциях нуклеофильного смещения. Часть I. Общие соображения. Часть II. Реакция между этанолом и ацилхлоридами. Часть III. Реакция ионизации применительно, главным образом, к алкоголизму трифенилметилхлорида. Хадсон, Савилл (Solvent participation in nucleophilic displacement reactions. Part I. General

considerations. Part II. The reaction between ethanol and acid chlorides. Part III. Ionisation reactions with particular reference to the alcoholysis of triphenylmethyl chloride. Hudson R. F., Saville B.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4114—4121, 4121—4129, 4130—4138 (англ.)

I. Указаны недостатки теории сольватации Борна — Кирквуда (см. Глесстон, Лейдлер, Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Изд-во ин. лит.) в применении к р-циям с полярным переходным состоянием. Исходя из представления о близкой аналогии процессов сольватации неорганич. ионов и переходных форм органич. молекул, делается вывод, что энергия сольватации аниона намного больше, чем катиона. Обсуждается значение энтропии активации в жидких смесях на основе представления о специфич. сольватации и об образовании при этом ковалентных связей.

II. Произведено сравнение кинетики р-ции между алкоголем и *n*-нитробензоил- и ацетилхлоридами в неполярном (CCl_4) и в донорном (эфир) р-рителях. В CCl_4 при значительных разведениях р-ция приближается к 3-му, а при высоких конц-иях — к 1-му порядку относительно алкоголя; в эфире наблюдается 2-порядок. Предполагается, что в CCl_4 в р-ции участвует тримерный ассоциат $(ROH)_3$, а в эфире — две молекулы алкоголя ROH.

III. Высокая реакционная способность трифенилхлорида в присутствии электрофильных реагентов и сильная замедленность р-ции с первичными аминами в CCl_4 и в ацетоне приводит к выводу о существовании стадии предионизации. В конц. р-рах скорость р-ции быстро нарастает, что указывает, по-видимому, на прогрессирующую сольватацию исходных ионных пар, которые при этом остаются ассоциированными. Исследована, кроме того, кинетика этанолиза хлородиметилового эфира и 2,4,6-триметилбензоилхлорида в CCl_4 и в эфире. В. Анохин

54020. «Всаливание» замещенных производных бензола солями, имеющими ионы больших размеров. Берген, Лонг (The salting in of substituted benzenes by large ion salts. Bergen R. L. Jr, Long F. A.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 8, 1131—1135 (англ.)

Методами растворимости и распределения при 25° изучалась зависимость характера солевого эффекта от размера аниона и катиона соли, а также кислотного или основного характера неэлектролита. Исследовались неэлектролиты, имеющие одинаковые мол. объемы и дипольные моменты (фенол, анилин, пиперидин, бензиламин и к-ты бензойная, салициловая, фталевая). В качестве солей с большими ионами взяты тиоцианат NH_4, тетраметиламмонийбромид, тетраэтиламмонийбромид, бензолсульфонат и бензоат Na, триметилфениламмонийбромид, *p*-толуолсульфонат Na, тетра-*n*-пропиламмонийбромид. Параметры высаливания, K_s при бесконечном разбавлении подсчитаны по ур-нию Мак-Девита и Лонга (McDevit W. F., Long F. A., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1778). Высказано предположение, что значения K_S зависят от взаимодействия ионов со структурой воды: они положительны для солей, «упорядочивающих» структуру, и отрицательны — для нарушающих ее. Делаются выводы, что соли с большими ионами приводят к всаливанию, степень которого возрастает пропорционально размеру большого иона и с увеличением кислотного характера неэлектролита. Зависимость солевого эффекта от кислотного характера неэлектролита может объясняться или различиями в гидратации катиона или различной чувствительностью кислых и основных в-в к изменению структуры воды. Н. Рябцев

54021. К электростатической теории концентрированных растворов электролитов. 1. Новый метод решения основного уравнения теории Дебая — Хюккеля. 2. Теория, учитывающая уменьшение диэлектрической постоянной вблизи ионов. Микулин Г. И., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 4, 435—448; 1956, 22, № 3, 295—308

1. В основе метода лежит замена в основном ур-нии Дебая — Хюккеля функции $\mathrm{sh}(ze\Psi/kT)$ другой, мало от нее отличающейся, позволяющей получить решение в форме $\Psi = (\Psi_a\, a/r)\exp\{-(\varkappa + B\Psi)(r - a)\}$, где Ψ_a — потенциал на границе шара радиуса a, B — постоянная, определяемая из предельных условий (обозначения соответствуют принятым в теории сильных электролитов). С помощью полученного решения выведены ур-ния для электростатич. энергии w ионов в р-ре, для электрич. слагаемого хим. потенциала $\mu_э$ и для коэфф. активности ионов f. Вычислены и приведены в таблицах и графиках значения вспомогательной функции Φ (α, β) от безразмерных переменных $\alpha = z^2e^2/\varepsilon akT$ и $\beta = 8\pi NoCa^3/1000$, с помощью которой устанавливается связь между величинами w, $\mu_э$ и f. Исходя из анализа полученных результатов автор считает, что предложенный способ решения основного ур-ния теории свободен от недостатков, присущих другим способам.

2. Излагается вариант теории с учетом взаимодействия ионов с р-рителем, ведущего к изменению диэлектрич. постоянной ε в окрестностях иона. Автор исходит из 3-го ур-ния Максвелла $\mathrm{div}D = 4\pi\rho$, где D — вектор электрич. смещения, ρ — плотность электрич. заряда. Решение выведенного автором основного дифференциального ур-ния найдено в форме $\Psi = \{A\exp(-\varkappa - B\Psi)(r - a)\}/\varepsilon_ф\, r$, где A и B — постоянные, не зависящие от r; $\varepsilon_ф$ — «интегральная диэлектрич. постоянная» (понятие, введенное автором). Для нахождения электрич. слагаемого изобарно-изотермич. потенциала р-ра бинарного электролита применен метод, основанный на рассмотрении поляризации диэлектрика; результаты аналогичны полученным по методу «заряжения» Дебая, что указывает на пригодность нового метода для случая неоднородной поляризации р-рителя. Полная работа заряжения иона в поле ионной атмосферы выражается так же, как и в теории Дебая — Хюккеля. С. Дракин

54022. О величинах радиусов гидратированных ионов. Хомутов Н. Е., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 10, 2160—2163 (рез. англ.)

При предположении о применимости закона Стокса к движению гидратированных ионов в электрич. поле, должно соблюдаться соотношение $\lambda = K/r$, где λ — подвижность, r — радиус гидратированного иона, K — константа, не зависящая от его природы. Определение K возможно, если известна величина r хотя бы одного иона. По данным Аззама (РЖХим, 1956, 9430), допустимо предположить, что в гидратной оболочке иона J^- имеется только один слой молекул воды, удерживаемых физ. силами. Поэтому величина r иона J^- равна сумме его кристаллохим. радиуса и диаметра молекулы воды, т. е. 4,92 А. На основании вышеприведенных соображений автор вычислил r для 14 гидратированных катионов и 3 анионов галогенов. Результаты вычислений позволяют заключить, что число слоев молекул воды в гидратной оболочке различно у различных ионов: оно равно 1 у Cl^- и Br^-, 1—2 у Tl^+, K^+, NH_4^+ и Ag^+, 2—3 у Na^+, 3—4 у Li^+ и 1—3 у 2-валентных катионов. Показано, что расчет величины r по методу автора и по методу А. Ф. Капустинского с сотрудниками (РЖХим, 1953, 6151), дает одинаковые значения для J^- и Cs^+. В. Михайлов

54023. К толкованию дополнительных членов уравнения Хюккеля — Краффта в теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля. Спарнай (Zur Deutung der Hückel-Krafftschen Zusatzglieder in der Debye-Hückelschen Theorie der starken Elektrolyte. Sparnaay M. J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 3-4, 156—160 (нем.)

Произведен анализ дифференциального ур-ния Хюккеля и Краффта (РЖХим. 1956, 12480) для среднего потенциала в р-ре электролита с целью выяснения физ. смысла дополнительных, по сравнению с теорией Дебая — Хюккеля, членов. Показано, что последние выражают влияние гидратных оболочек ионов на их взаимодействие между собой. В выражении для потенциальной энергии иона к величине его заряда следует добавить некоторый усредненный заряд, наводимый полем всех ионов в объеме, занимаемом данным ионом вместе с его гидратной оболочкой. Это достигается введением первого дополнительного отрицательного члена. Так как сама гидратная оболочка обладает некоторым зарядом, то последний уменьшает эффективный заряд иона. Второй дополнительный член (положительный) учитывает это влияние. Э. Казбеков

См. также: Структура и исслед. состояния р-ров 53706. Твердые р-ры 53882—53884, 53889, 53920. Активности в расплавл. солях 53886, 53888. Р-ры высокополимеров 54565—54571, 54575—54577. Люминесценция р-ров 53678—53681. Основность: метил — 1,2-бензантраценов 54256; моновинилпиридинов 54257.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин*, *В. В. Лосев*

54024. Актуальные вопросы электрохимии [Совещание в Москве, октябрь 1956 г.) Балашова Н. А., Вестн. АН СССР, 1957, № 1, 107—110

54025. Мост переменного тока для измерений электропроводности электролитов. Фитс, Айвс, Прайор (Alternating current bridge for measurement of electrolytic conductance. Feates F. S., Ives D. J. G., Pryor J. H.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 10, 580—585 (англ.)

Обсуждаются теоретич. и практич. стороны достижения высокой точности при измерении электропроводности. Рассмотрен ряд методич. усовершенствований, в частности применение двух совершенно идентичных (кроме расстояния между электродами) ячеек, наполняемых данным р-ром (РЖХим. 1956, 71268). С. Жданов

54026. Кондуктометрические данные для системы вода — уксусная кислота — соляная кислота в температурном интервале 20—120°. Папов, Раньи (Dati conduttometrici per il sistema acqua — acido acetico — acido cloridrico nell'intervallo di temperatura 20—120° C. Papoff Paolo, Ragni Antonino), Atti Soc. natur. e mat. Modena, 1954—1955 (1956), **85-86**, 48—67 (итал.)

Измерялась уд. электропроводность $\varkappa$ р-ров HCl ($0{,}1\cdot10^{-2}$ — $7{,}8\cdot10^{-2}$ *M*) в смесях $H_2O + CH_3COOH$, содержащих 10% воды, а также $\varkappa$ безводн. CH_3COOH, CH_3COOH, содержащей 1,3; 5 и 10% воды, и CH_3COOH, содержащей $\sim 7{,}6\cdot10^{-3}$ *г-экв/л* HCl. Добавление воды к CH_3COOH ведет к возрастанию $\varkappa$. Такой же эффект вызывает повышение т-ры t, однако на кривой $(\varkappa,t)$ для CH_3COOH, содержащей 10% воды, имеется максимум при 110°. Добавление HCl к CH_3COOH, содержащей 10% H_2O, а также повышение т-ры увеличивают $\varkappa$, причем кривая $(\varkappa,t)$ для р-ров, содержащих $1\cdot10^{-2}$ *моль/л* и больше HCl, имеет максимум при $t > 100°$. Эксперим. данные выражены ур-нием $\varkappa = Ac^x$, где c — конц-ия р-ра, A и x — константы, зависящие от т-ры. Сделан вывод о существовании ионных пар в р-рах с низкой конц-ией HCl, что обусловлено низким значением диэлектрич. постоянной смешанного р-рителя. В. Михайлов

54027. Закон Стокса. Часть I. Электропроводность органических ионов. Эдуард (Stokes'law. Part I. Conductivities of organic ions. Edward John T. Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, **27**, № 9, pp. 273—282) (англ.)

Показано, что эквивалентная электропроводность Λ_+ 32 одно- и двухвалентных ионов, являющихся производными NH_4, при 25° в воде описывается ур-нием $\Lambda_+ = 110\ z/r$ (1), где z — валентность, а r — ван-дер-ваальсовский радиус иона. Для ионов несферич. формы вводится поправочный множитель f/f_0, где f и f_0 — силы трения эллипсоида (реальный ион) и шара, имеющих одинаковые объемы. Ур-ние (1) обосновано теоретически при допущении, что f определяется видоизмененным ур-нием Стокса $f = 5{,}0\pi r\eta u$, где η — вязкость, u — скорость движения иона. Ур-ние (1) приложимо, хотя и с меньшей степенью точности, к карбоксильным ионам. При этом предполагается, что карбоксильная группа связана с внутренним слоем молекул воды и вызывает разрушение структуры воды вне этой зоны. Н. Хомутов

54028. Числа переноса в расплавленных солях. Сандхейм (Transference numbers in molten salts. Sundheim Benson R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 10, 1381—1383 (англ.)

Приводится метод расчета чисел переноса в чистых расплавленных солях по заданным граничным условиям. Б. Лепинских

54029. Применение уравнения Нернста к окислительно-восстановительной системе йод — йодид. Фрейер, Реш (Die Anwendung der Nernstschen Gleichung auf das Redoxsystem Jod/Jodid. Freier R., Resch G.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 5, 473—478 (нем.)

При 25° в водн. р-рах J_2 (10^{-3} и 10^{-5} *M*) и KJ (a_{J^-} $2{,}5\cdot10^{-5}$ — $9{,}95\cdot10^{-1}$ *M*) измерялись окислительно-восстановительные потенциалы E на Pt-электроде в атмосфере очищ. N_2. Опытные E хорошо согласуются со значениями E, вычисленными при помощи ур-ния Нернста с учетом электродных р-ций $J_3^- + 2e \rightarrow 3J^-$ и $J_2 + 2e \rightleftarrows 2J^-$, а также равновесия $J_2 + J^- \rightleftarrows J_3^-$. Н. Хомутов

54030. Определение потенциала нулевого заряда электродов из двуокиси свинца методом измерения твердости. Лейкис Д. И., Венстрем Е. К., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, 97—99

Методом измерения твердости (H) определен потенциал нулевого заряда (φ) PbO_2 в 0,1 н. и 8 н. H_2SO_4. PbO_2-электроды получались анодным окислением Pb в том же р-ре, в котором велись измерения H. Показано что для 0,1 н. H_2SO_4 потенциал максимума кривой (H, φ) равен $\sim 1{,}9$ *в*, а для 8 н. H_2SO_4 1,7 *в* (по н.в.э.) (РЖХим, 1955. 36973); это изменение потенциала максимума объяснено сдвигом φ_H за счет увеличения специфич. адсорбции анионов к-ты. Влиянием специфич. адсорбции анионов объяснено также наблюдавшееся понижение H с увеличением конц-ии H_2SO_4 и резкий спад H в 0,1 н. H_2SO_4 в области положительных зарядов поверхности. И. Киселева

54031. Поверхностное электричество. XIV. Некоторые характеристики «U-эффекта». XV. Обратный U-эффект. Уэда, Ватанабэ, Тсуи, Нишизава. XVI. Теория U-эффекта II. XVII. Измерение емкости двойного слоя с помощью резонансного ме-

тода, основанного на использовании U-эффекта. XVIII. Значения Q поверхностей раздела. Ватанабэ, Тсуи, Нишизава, Уэда (Surface electricity. XIV. Several characters of the U-effect. XV. Counter U-effect. Ueda Shizuo, Watanabe Akira, Tsuji Fukuju, Nishizawa Kazuo. XVI. The theory of the U-effect II. XVII. Measurement of interfacial capacity by a resonance method by using the U-effect. XVII. The Q-values of interfaces. Watanabe Akira, Tsuji Fukuju, Nishizawa Kazuo, Ueda Shizuo), Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ., 1953, **31**, 102—107, 178—181, 249—253; 1954, **32**, 54—61, 62—69 (англ.)

XIV. Важнейшими характеристиками «U-эффекта II» для электроакустич. устройств являются три: внутренний импеданс (ВИ) элементов, частотная (ЧХ) и амплитудная характеристики. Были исследованы элементы (Э) диам. 0,76, 0,49 и 0,37 *мм*, каждый из которых содержал 40 поверхностей раздела «Hg — р-р» (1 н. HCl). При частоте 1000 *гц* ВИ этих Э равен соответственно 5, 20 и 30 *ком*, и обратно пропорционален площади (П) поперечного сечения этих Э. ЧХ измерялась при постоянной амплитуде. Для сверхзвуковых гидрофонов (приборы, служащие для обнаружения сверхзвуковых колебаний в водн. среде) лучше применять Э с малой П и свободным типом колебаний. Амплитуды механич. колебаний измерялись методом частотной модуляции. Выходное напряжение пропорционально числу поверхностей раздела в Э.

XV. Перемена местами входа и выхода Э для наблюдения U-эффекта превращает этот Э в электроакустич. преобразователь — прибор, превращающий электрич. колебания в звуковые. Это касается обеих разновидностей U-эффекта — I и II, однако в обоих случаях эффективность такого преобразователя очень мала.

XVI. U-эффект II основан на токах заряжения двойного электрич. слоя (ДЭС) на границе раздела фаз, вызываемых периодич. изменениями величины поверхности раздела при ее механич. колебаниях. Выведено ур-ние, дающее величину тока, вызываемого U-эффектом II. Из ур-ния следует, что Э приблизительно эквивалентен последовательной цепи из конденсатора, сопротивления и некоторой нагрузки (Н). Приведены условия резонанса для случаев омич. Н и индуктивной Н. С их помощью произведена оценка емкости ДЭС.

XVII. Метод использования U-эффекта пригоден для измерения емкости (C) ДЭС на границе раздела Hg — р-р в Э с двумя последовательными границами Hg — 1 н. H_2SO_4. Были сняты резонансные кривые (РК) для разных частот и амплитуд колебаний. Оказалось, что полученные значения C не зависят от частоты, а их периодич. изменение связано с периодич. изменением величины поверхности раздела. Показано, что метод измерения РК требует только измерений тока с целью обнаружения максимума тока.

XVIII. Измерялись значения Q — коэф. «добротности» контуров, составленных из некоторых элементов плюс граница раздела фаз, по пику РК и по схеме, применяемой в куметрах. Результаты, полученные первым методом для границы Hg — 1 н. H_2SO_4 при частоте 2500 *гц* и различных амплитудах вибрации Э, показывают, что кажущиеся значения Q возрастают при уменьшении амплитуд. Наличие в цепи периодически меняющейся емкости приводит к некоторому расширению РК. Таким образом, U-эффект II может оказывать влияние на кажущуюся Q. В исследованном Э значения Q очень малы вследствие низкого реактивного и высокого активного сопротивлений. Метод куметра также дал очень низкие значения Q. Часть XIII см. Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ., 1952, **30**, 15—21. И. Зайденман

54032. Изучение поверхностного электричества. XIX. XX. (2). О резонансном методе измерения емкости капельных ртутных электродов. Ватанабэ, Цудзи, Уэда. XXI. О структуре двойного электрического слоя с точки зрения его емкости. Ватанабэ, Цудзи, Ясуда, Уэда (Study on surface electricity. (XIX). (XX). 2. On capacity measurement of dropping mercury electrodes by resonance method. (XX). Watanabe Akira, Tsuji Fukuju, Ueda Shizuo. (XXI). On the structure of interfacial double layer considered from the behaviour of its capacitance. Watanabe Akira, Tsuji Fukuju, Yasuda Tokuro, Ueda Shizuo), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1955, **33**, № 3, 91—97; 1956, **34**, № 1-2, 1—9; 65—73 (англ.)

XIX. Описан метод измерения емкости капельных ртутных электродов (КРЭ), состоящий в осциллографич. регистрации «резонансной кривой» (РК) колебательного контура, составленного из известной переменной индуктивности (L) и из емкости исследуемого КРЭ. Подбирая L таким образом, чтобы пик РК соответствовал моменту перед отрывом капли, когда величина ее поверхности точно известна, вычисляют дифференциальную емкость КРЭ и из нее — дифференциальную емкость (C) двойного электрич. слоя (ДЭС) (на 1 $см^2$). Измерена C в р-рах различных солей при потенциалах E от 0 до —2 *в*. В 1 н. KCl вблизи электрокапиллярного максимума (ЭКМ) (—0,54 *в*) наблюдается, как обычно, «горб» на кривой (C,E). Значение C на плоской катодной ветви $\sim$ 18 $\mu ф/см^2$. Точность измерения C $\pm 0,2$ $\mu ф/см^2$.

XX. Измерена C КРЭ в 1 н. р-рах HCl, H_2SO_4, HNO_3, KF, KCl, KBr, KJ, K_2SO_4, KNO_3, K_2CO_3, $KClO_3$, NaCl, NaBr, Na_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2CO_3, NH_4Cl, NH_4Br, $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3. Полученные данные сведены в таблицы и графики. При ЭКМ и более положительных E форма и положение кривых (C,E) почти не зависят от природы катиона и зависят главным образом от природы аниона, возрастая в ряду $NO_3^- < ClO_3^- < SO_4^{2-} < F^- < Cl^- < Br^- < CO_3^{2-} < J^-$, который совпадает с рядом уменьшения растворимости соответствующих солей Hg, т. е. с рядом упрочнения связей между поверхностью Hg и соответствующим анионом. При E отрицательнее ЭКМ кривые (C,E) для всех р-ров близки друг к другу. Полагая, что адсорбированные на электроде при этих E катионы не дегидратируются, авторы вычисляют диэлектрич. постоянную воды в плотной части ДЭС, равную 7,5. Потенциалы «горбов» (E_h) на кривых (C,E) также почти не зависят от природы катиона, за исключением р-ров сульфатов. Значения C при E_h для всех изученных катионов возрастают в ряду анионов $ClO_3^- < F^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < J^-$.

XXI. Измерена C в 0,1 н. р-рах KJ, KBr, KCl, KF, KJO_3, $NaJO_3$, $KBrO_3$, $NaBrO_3$, $KClO_3$, KNO_3. Общий ход кривых (C,E) тот же, что и в 1 н. р-рах, но все эффекты уменьшены во всей области изменения E. В частности, начинает исчезать тенденция к появлению минимума C вблизи ЭКМ. Все эти результаты понятны с точки зрения теории диффузного ДЭС, так как его C, последовательно «включенная» с C недиффузной части ДЭС, начинает становиться доминирующей при разбавлении р-ров. При этом сглаживаются также «горбы» на кривых (C,E), что доказывает их связь с недиффузной частью ДЭС. Величины C при E_h увеличиваются в ряду ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-, т. е. параллельно с увеличением радиусов анионов, что объясняется увеличением деформируемости анионов в этом же ряду. И. Зайденман

54033. Распределение тока в электролитических элементах. Исидзака (電解槽中の電流分布. 石坂誠一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 11, 496—505 (японск.)

Обзор. Библ. 36 назв. В. Ш.

54034. Об уменьшении искажений полей, моделируемых в электролитической ванне. Шамаев Ю. М., Катков Н. Г., Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 2, 94—98

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 25877) рассматривается способ подбора электрич. свойств и геометрии анизотропных стенок и дна ванны (с кольцевой и прямоугольной стенкой), позволяющей устранить искажение моделируемого поля, которое обычно получается в электролитич. ванне с непроводящими стенками. З. Соловьева

54035. Расчет концентрационной поляризации при нестационарном режиме электролиза. Горбачев С. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1484—1499

Критически рассмотрен метод расчета концентрационной поляризации при нестационарном режиме электролиза, основанный на постулировании краевого условия (КУ), и предложен новый метод расчета, включающий использование теории параболич. функций и теоретич. вывод КУ. Получены решения ур-ния диффузии $\partial c/\partial\tau = D\partial^2 c/\partial x^2$ в виде $c(x, \tau) = U_1(x, \tau) + U_2(x, \tau)$ и ур-ния диффузии с источником $\partial c/\partial\tau = D\partial^2 c/\partial x^2 + f(x, \tau)$ в виде $c(x, \tau) = U_1(x, \tau) + U_2(x, \tau) + U_3(x, \tau)$. Величина $U_1(x, \tau)$ выражает влияние только КУ, $U_2(x, \tau)$ — только начальных условий и $U_3(x, \tau)$ — деятельности источника. Полученные решения использованы для анализа концентрационной поляризации в условиях проведения электролиза с постоянной силой тока и в отсутствие конвекции для процессов типа катодного осаждения и анодного растворения металлов. В результате этого анализа выведено КУ в виде ур-ния, выражающего зависимость c при $x = 0$ от продолжительности электролиза. С применением выведенного КУ получены выражения для величин $U_2(x, \tau)$ и $U_3(x, \tau)$, а также ур-ние, выражающее зависимость конц-ии в-ва от x и τ для любого момента времени от начала электролиза. Полученное ур-ние представляет сумму трех слагаемых, включающих в качестве множителей интегралы, для вычисления которых предложены приближенные способы. Кроме того, найдены точные значения интегралов и тем самым точные ур-ния для $U_1(x, \tau)$ и $U_2(x, \tau)$. Показано также, что $U_3(x, \tau)$ имеет незначительную величину. См. также РЖХим, 1955, 51580; 1957, 18698. Н. Хомутов

54036. Аналитические исследования процессов при электролитическом восстановлении водных растворов хромовой кислоты, содержащих серную кислоту. Фрей, Кнорр (Analytische Untersuchungen über die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion wäßriger schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösungen. Frey M., Knorr C. A.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9—10, 1093—1097. Diskuss. 1097 (нем.)

Изучено изменение конц-ии Cr^{3+}, свободных и связанных ионов SO_4^{2-} в электролите, а также кол-во выделяющихся Cr и H_2 при электролизе р-ра CrO_3 (300 *г/л*) с добавками различных кол-в H_2SO_4. Изучение проводилось с Pt-катодом и Pb-анодом, отделенными диафрагмой, с перемешиванием. Анализу подвергался католит. Показано, что при начальной конц-ии H_2SO_4 в пределах 0,4—1% по мере увеличения продолжительности электролиза (при постоянной плотности тока i) кол-во свободной H_2SO_4 в электролите уменьшается, кол-во Cr^{3+} и Cr увеличивается, но скорость их образования уменьшается со временем, а кол-во H_2 соответственно увеличивается. При начальной конц-ии H_2SO_4 3—4,65% скорость осаждения Cr увеличивается со временем. Так как при этом происходит уменьшение кол-ва свободной H_2SO_4 в электролите, то увеличение скорости осаждения Cr указывает на то, что выход по току (ВТ) Cr в зависимости от конц-ии свободной H_2SO_4 проходит через максимум при конц-ии H_2SO_4, равной 1%. Максим. ВТ не зависит от конц-ии Cr^{3+} в электролите. Состав образующихся в электролите комплексов соответствует соотношению $Cr^{3+} : SO_4^{2-} = 2 : 1$. Высказывается мнение, что образующиеся при электролизе на поверхности катода растворимые комплексные соединения с ионами SO_4^{2-} являются причиной пористости катодной пленки из хромата Cr(3+) и восстановления хроматов до соединений Cr(3+) и Cr(2+), которые частично вновь окисляются хроматом до Cr(3+), а частично восстанавливаются на катоде до металлич. Cr. Показано, что в электролите, содержащем 1% H_2SO_4, отдельные поляризационные кривые (E, i) по металлич. Cr и H_2 не имеют предельного тока, тогда как для Cr (3+) наступает предельный ток, что согласуется с развитым представлением о механизме электроосаждения Cr. З. Соловьева

54037. Исследование электрохимического поведения золота. Поли (Ricerche sul comportamento elettrochimico dell'oro. Poli Guido), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 5—7, 526—550 (итал.)

Методом снятия поляризационных кривых изучалась анодная (АП) и катодная поляризация (КП) Au-электродов в 0,1 *M* р-рах $AuCl_3$ и $KAuCl_4$ (I) без добавок и с добавками KCl (0,1; 0,5 и 2,5 н.) при 25, 50 и 75°. В 0,1 *M* $AuCl_3$ КП весьма значительна и растет с повышением плотности тока i и с понижением т-ры; при АП уже при низких i наступает пассивация анода. В 0,1 *M* I КП зависит от скорости перемешивания; кроме того, наблюдается остаточная КП при прерывании тока. В 0,1 *M* I АП и КП уменьшаются с ростом конц-ии KCl и с повышением т-ры. При высоких i наблюдается линейная зависимость между поляризацией и $\lg i$. Для установления роли, которую играют ионы Au^+ и Au^{3+} в анодных и катодных процессах на Au-электроде сняты также осциллограммы включения и выключения КП и АП в 0,1 *M* I в р-рах, содержащих 2,5 н. KCl, и построены поляризационные кривые для парц. электродных процессов $AuCl_2^- + e \rightleftarrows Au + 2Cl^-$ и $AuCl_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4Cl^-$. Показано, что первый из этих процессов сопровождается меньшей поляризацией. В. Михайлов

54038. Электрохимическое исследование радиотеллура в интервале концентраций 10^{-3}—10^{-11} н. Гхош-Мазумдар, Хайсинский (Recherches électrochimiques sur le radio-téllure dans le domaine de concentration de 10^{-3} à 10^{-11} N. Ghosh-Mazumdar A. S., Haïssinsky M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 11-12, 979—985 (франц.)

Методом определения скорости осаждения элемента на электроде в зависимости от потенциала измерены крит. потенциалы (КП) катодного выделения Te из р-ров Te(4+) в различных условиях. В 1 *M* р-ре HBr КП выделения Te на Au не изменяется при изменении конц-ии Te(4+) от 10^{-11} до 10^{-3} н. и составляет $+ 0,21 \pm 0,1$ *в*. Увеличение конц-ии ионов H^+, Br^- и Cl^- делает КП более положительным, а увеличение конц-ии ионов NO_3^- и SO_4^{2-} — более отрицательным. КП не совпадает с потенциалом растворения осажденного Te. КП зависит от природы электрода (Au, Pt, Pb, Ru) и от состояния его поверхности и сдвигается в отрицательную сторону при предварительной катодной поляризации электрода. В. Левин

54039. Влияние состояния поверхности на катодное осаждение RaE. Гхош-Мазумдар (Influence de l'état de surface sur le dépot cathodique du radium E.

Ghosh Mazumdar A. S.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 11-12, 990—991 (франц.)

Измерены крит. потенциалы (КП) выделения RaE(Bi^{210}) из разб. р-ров (10^{-10}—10^{-11} н.) в 1 н. HNO_3 на Au-электродах, различным образом подготовленных. Для Au-электрода, подвергнутого механич. зачистке, наблюдается резкий сдвиг КП в положительную сторону (от —0,19 до +0,21 *в* по насыщ. к. э.). КП выделения RaE на Ru-электроде равен — 0,22 *в*. В. Левин

54040. **Свечение алюминиевых электродов при электролизе переменным током в растворе щавелевой кислоты.** **Рузевич З.**, Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 8, 533—537

Изучены спектральные характеристики свечения (С) Al-электродов при наложении переменного напряжения. Фотометрич. кривая имеет максимум при 595 *мμ*. Кривые зависимости интенсивности С от напряжения и силы тока проходят через минимум соответственно при 150 *в* и 8 *ма/см²*. Показано, что в течение положительного полупериода С электрода имеет голубую окраску, как и в случае анодной поляризации Al-электрода постоянным током (РЖХим, 1957, 47211); при последующей катодной поляризации наблюдается кратковременная вспышка желто-красного света с резким падением интенсивности С к концу отрицательного полупериода. Аналогичные вспышки можно получить быстрым нагреванием электрода, предварительно анодно поляризованного, до 300°. Полученные результаты объясняются на основе представлений об окисном слое на Al как о кристаллич. фосфоре. В результате анодной поляризации (или облучении УФ-светом) электроны переходят на локальные электронные уровни зоны проводимости («ловушки»); обратные переходы, вызывающие вспышки, происходят вследствие катодной поляризации, нагревания до высокой т-ры, а также облучения длинноволновым светом. Ю. Плесков

54041. **Электрохимическое окисление и восстановление некоторых органических соединений на вращающемся дисковом электроде.** **Айказян Э. А., Плесков Ю. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 205—213 (рез. англ.)

Изучено окисление гидрохинона и восстановление хинона в р-рах Na_2SO_4 и KCl, подкисленных H_2SO_4, на гладком вращающемся дисковом Pt-электроде. Предельный ток р-ции пропорционален $\sqrt{\omega}$ (ω — угловая скорость вращения электрода), что указывает на диффузионный характер процесса. Вычисленные из эксперим. данных величины коэф. диффузии гидрохинона и хинона в 2 н. KCl + 10^{-3} н. H_2SO_4 равны соответственно $0{,}95 \cdot 10^{-4}$ *см²/сек* (при 21° и $1{,}10 \cdot 10^{-4}$ *см²/сек* при 21,5°. Поляризационные кривые окисления этилового спирта на вращающемся дисковом платинированном Pt-электроде в 0,5 н. р-рах H_2SO_4 и NaOH имеют максимум при потенциале 0,8 *в* (H_2SO_4) и 0,1 *в* (NaOH). Перенапряжение процесса мало зависит от pH. Величина максим. тока пропорциональна конц-ии спирта *C* и не зависит от скорости вращения электрода (при *C* 10^{-2}—2,5 н.). В присутствии Cl^-, Br^-, J^- и CNS^- скорость окисления спирта резко уменьшается в кислой среде и мало меняется в щелочной. При $C = 5 \cdot 10^{-3}$ н. увеличение интенсивности размешивания снижает скорость окисления, по-видимому, вследствие автокаталитич. характера процесса. Поляризационные кривые окисления нормального бутилового спирта имеют аналогичную форму. Ю. Плесков

54042. **Влияние природы газовой фазы на анодный эффект при электролизе криолито-глиноземных расплавов.** **Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Герасимов А. Д.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1843—1848

Для выяснения роли газовой фазы при смачивании криолито-глиноземным расплавом угольной пластинки измерены краевые углы Θ для систем AlF_3—NaF и Na_3AlF_6—Al_2O_3 в атмосфере Ar, N_2, CO_2 и воздуха. Для AlF_3—NaF на воздухе наблюдается максимум значений Θ при криолитовом отношении (КО) 2,5—2,7. Уменьшение Θ в кислых электролитах объясняется появлением Al_2O_3 в результате разложения AlF_3, а в щел.— избытком NaF. В атмосфере N_2 и CO_2 Θ падает с ростом КО. С увеличением содержания Al_2O_3 Θ проходит через минимум. Замена воздуха на CO_2, N_2 и Ar увеличивает Θ, что объясняется уменьшением конц-ии Al_2O_3, возникающего при распаде AlF_3. Крит. плотности тока $D_{кр}$ повышаются при переходе от Ar к N_2, CO_2 и воздуху. Аналогично влияет увеличение конц-ии Al_2O_3. Так как даже в Ar, N_2 и CO_2 при определенном проценте Al_2O_3 расплавы хорошо смачивают углеродистый материал, то причиной анодного эффекта является изменение не состава газовой фазы (Vajna A., Bull. societé electr, 1952, 14, 85), а поверхностных свойств электролита на границе с электродом при снижении конц-ии Al_2O_3. Ю. Никитин

54043. **К вопросу об электрохимическом поведении металлов в условиях пассивации.** **Колотыркин Я. М., Княжева В. М.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 9, 1990—2002

Для электрохим. исследования пассивирующихся металлов предложен метод измерения скорости растворения ($i_{ст}$) при постоянном потенциале (φ); метод применен к изучению анодного поведения Ni- и Cr-электродов в 1 н. H_2SO_4. Показано, что металл пассивируется только в определенной области поляризации, зависящей от его природы. Каждому φ этой области соответствует определенная $i_{ст}$, устанавливающаяся только после продолжительной поляризации при данном φ и обусловленная достижением определенной степени запассивированности электрода. Найдено, что степень запассивированности возрастает по экспоненциальному закону при сдвиге φ в положительную сторону. Предложено ур-ние, выражающее зависимость $i_{ст}$ от φ и от состояния поверхности электрода: $i_{ст} = k_1 \exp(-\alpha_2 \varphi E/RT) \exp(\alpha_1 \varphi F/RT)$. Сделано предположение, что пассивирование Cr и Ni является результатом активированной адсорбции кислорода воды на их поверхностях, повышающей перенапряжение р-ции перехода атомов металла в ионы низшей степени окисления. При φ, лежащих положительнее области пассивации, растворение идет за счет образования комплексного иона металла с кислородом, содержащего металл в высшей степени окисления. Характер кривой ($i_{ст}$, φ) дает возможность определить границы устойчивости пассивного состояния металла и величину коррозионных потерь. Показано, что наблюдаемое во многих работах изменение скорости коррозии при введении в металл катодных присадок или изменении состава электролита является результатом соответствующей зависимости $i_{ст}$ от φ растворяющегося металла в положительную сторону за счет повышения скорости катодной р-ции. В. Княжева

54044. **Электрохимическое поведение нержавеющей стали в растворе серной кислоты.** **Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М.**, Докл. АН СССР, 1956, 111, № 5, 1050—1053

При помощи потенциостатич. метода (пред. реф.) и измерения емкости и сопротивления в переменном токе (200 *гц*) исследовано электрохим. и коррозионное поведение нержавеющей стали (IX18 Н12Т) в 1 н. H_2SO_4. Показано, что при φ отрицательнее —0,15 *в* (по н. в. э.) устойчивая скорость растворения ($i_{ст}$)

подчиняется ур-нию Тафеля. При —0,15 *в* скорость растворения максимальна ($1 \cdot 10^{-4}$ *а/см²*). Дальнейшее смещение φ до +0,15 *в* сопровождается уменьшением $i_{ст}$ до 10^{-8} *а/см²*. Область наибольшей коррозионной стойкости стали ($i_{ст} < 3 \cdot 10^{-8}$ *а/см²*) лежит при φ от +0,15 до +0,65 *в*, причем в интервале от +0,30 до +0,60 *в* $i_{ст}$ не зависит от φ. При φ положительнее +0,65 *в* возрастание φ сопровождается увеличением $i_{ст}$. Сделан вывод о двух стадиях пассивации стали. Величины дифференциальной емкости и сопротивления, а также характер их изменения с φ показывает, что пассивация стали не сопровождается образованием фазовой пленки. Высказано предположение, что пассивация стали сводится к кинетич. торможению анодной р-ции, которое вызывается изменением состояния электродной поверхности в результате адсорбционно-хим. взаимодействия поверхностных атомов металла с кислородом воды или анионами электролита.

В. Княжева

54045. Электрохимические свойства сплавов. Часть V. Анодное поведение сплавов Fe-Ni в растворе серной кислоты. Часть VI. Анодное поведение сплавов железо-молибден в растворе серной кислоты. Мориока, Сакияма (合金の電氣化學的性質に關する研究. 第 5 報. Fe-Ni 合金の硫酸水溶液中における陽極的擧動. 第 6 報. Fe-Mo 合金の硫酸水溶液中における陽極的擧動. 森岡進, 崎山和孝), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1955, 19, № 1, 31—34; № 2, 157—160 (японск.; рез. англ.)

V. Анализ анодных поляризационных кривых сплавов Fe-Ni с различным содержанием Ni (6,04—88,89%), снятых в 1 и 5%-ных р-рах H_2SO_4 в отсутствие воздуха, привел к следующим результатам: 1. Анодная поляризация тем больше, чем выше содержание Ni в сплаве; увеличение содержания Ni благоприятствует наступлению анодной пассивности. 2. После наступления пассивности анодное растворение (АР) Fe и сплавов с содержанием < 60% Ni почти полностью прекращается, тогда как АР Ni и сплавов с содержанием > 60% Ni прекращается неполностью; при этом АР усиливается с повышением содержания Ni в сплаве и анодного потенциала. 3. Анодная поляризация лишь временно пассивирует сплавы Fe-Ni. 4. Стационарные потенциалы (СП) α-сплавов, содержащих < 30% Ni, на ~ 0,15 *в* более отрицательны, чем СП γ-сплавов, содержащих > 30% Ni. 5. Образование кристаллич. решетки Ni_3Fe в сплавах уменьшает скорость их АР.

VI. Исследовано анодное поведение сплавов Fe-Mo (1,17—60% Mo) и измерены их СП в 1 и 5%-ных р-рах H_2SO_4 в отсутствие воздуха. Крит. плотность тока, при которой достигается анодная пассивность сплава тем больше, чем выше содержание Mo. При анодной поляризации двухфазных сплавов, содержащих > 10% Mo, наблюдаются две стадии: АР α-фазы и АР интерметаллич. соединения Fe_3Mo_2. При АР Fe_3Mo_2 и сплавов с бо́льшим содержанием Mo наблюдается образование защитного слоя синей окиси Mo. В. Левинсон

54046. Пассивация железа окисью осмия (8+) и природа Фладе-потенциала. Картледж (The passivation of iron by osmium (VIII) oxide and the origin of the Flade potential. Cartledge G. H.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 11, 1571—1575 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 38271; 77720; 1957, 34058) исследовалось влияние OsO_4 (I) на скорость растворения Fe и мягкой стали (МС) в водн. р-рах. При погружении МС в 0,5—1%-ный р-р I при 95° МС покрывается пленкой, толщина которой во времени сначала растет, а затем остается неизменной; при этом наблюдается пассивация МС. Пленка содержит Os и обладает электронной проводимостью. Потенциалы (П) Fe в р-рах I при pH 4—6,5 быстро устанавливаются, имеют значения, близкие к термодинамич. для системы OsO_2—OsO_4, и совпадают с П Pt-электрода, покрытого гидратированной I. На значения П влияют посторонние электролиты (K_2SO_4, KCl). Действие I на коррозию Fe связывается с образованием в процессе пассивации пленки из продуктов р-ции; пленка становится стабильной и защитной только в присутствии ингибирующих молекул или ионов. Предполагается, что Фладе-потенциал определяется равновесием между двумя окислами — Fe_2O_3 и двумерным поверхностным окислом FeO с повышенной энергией связи между O и Fe.

Г. Флорианович

54047. Исследование катодного восстановления оксидных пленок на железе. I. Восстановление пленок α-Fe_2O_3. Осуин, Коэн (Study of the cathodic reduction of oxide films on iron. I. Reduction of alpha-Fe_2O_3 films. Oswin H. G., Cohen M.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 1, 9—16 (англ.)

Приведены результаты определений выхода по току и скорости катодного восстановления пленок α-Fe_2O_3 в буферных электролитах (борат Na — HCl) и 0,1 н. NH_4Cl. Установлено и обсуждено влияние pH, растворенного O_2, плотности тока, толщины пленки комплексообразователей (KCN и Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты). Предложены методы косвенного определения α-Fe_2O_3 в пленке и Fe^{2+} в электролите. Точность кулонометрич. определения кол-ва α-Fe_2O_3 составляет ±15%, точность определения кол-ва α-Fe_2O_3 по убыли веса образца и увеличению конц-ии ионов Fe^{2+} в р-ре ± 6%. Описана установка для снятия катодных кривых потенциал — время.

Ф. Файзуллин

54048. Защитная пленка на титане в соляной кислоте. Оцука (Protective film on titanium in hydrochloric acid. Otsuka Rikuro), J. Metals, 1957, 9, № 1, Sec. 2, 75—76 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 7687.

54049. Перенапряжение электрода из двуокиси марганца. Крейцберг, Восберг (The overpotential of the manganese dioxide electrode. Chreitzberg A. M., Jr, Vosburgh W. C.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 1, 1—5 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1955, 48581; 1956, 32120) изучалось перенапряжение (η) при разряде электродов из MnO_2 (I), осажденной электролитически на угольных стержнях при плотности тока $I = 3{,}13$ *ма/см²* и т-рах 80—85° или 90—95°. η определялось как разность $E—U$, где U — потенциал, измеренный при разряде I током I (напр., 0,2 *ма/см²*) после прохождения кол-ва электричества Q (напр., 125 *ма мин*), E — потенциал I, измеренный через 24 часа после выключения I. Измерения производились при перемешивании электролита NH_4Cl и контроле pH. Показано, что η мало зависит от pH, а при pH = const η является линейной функцией логарифма конц-ии NH_4^+; η растет с ростом I, но зависимость η, lg$I$) не является линейной. При замене иона NH_4^+ в электролите на ионы $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$ или $(CH_3)_3NH^+$ η растет. Зависимость η от т-ры t выражается ф-лой: $\eta = 103{,}86 - 1{,}415t$ *мв*. Кривые (U, Q), снятые при pH 5, имеют минимум при $Q = 20$ *ма мин*, т. е. η имеет в этих точках максимум, достигающий примерно двойной величины η, наблюдаемого при $Q = 125$ *ма мин*. Возникновение η объяснено образованием на поверхности I MnO в кол-вах, больших, чем равновесное.

В. Левинсон

54050. Изменение потенциала электродов из двуокиси марганца при хранении. Хилс, Восберг (The change of potential of manganese dioxide electrodes

on standing. Hills Stanley, Vosburgh W. C.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 1, 5—9 (англ.)

Показано, что обычно применяемый метод анализа MnO_2 (I) с помощью H_3AsO_3 (для определения активного кислорода (АК)) и потенциометрич. титрования в присутствии пирофосфата (для определения содержания Mn) может быть успешно применен для анализа **I**, находящейся в контакте с р-ром, содержащим ионы NH_4^+, если перед анализом подвергнуть **I** 10-кратной промывке 1*M* Na_2SO_4. Путем исследования поведения электродов из **I**, осажденной на графите, при хранении в течение 3 месяцев при 50° в различных электролитах (2*M* $NH_4Cl + NH_3$, pH 7; 1*M* $(NH_4)_2SO_4 + NH_3$, pH 7,5; 2*M* KCl в карбонатном буферном р-ре, pH 8,3; 1*M* $MgCl_2$, насыщ. $Mg(OH)_2$, pH 8,3) установлено, что во всех случаях потенциал **I** снижается на 50—100 *мв* (РЖХим, 1955, 48581) с одновременным значительным уменьшением кол-ва АК. Подобное снижение потенциала и АК наблюдалось, если **I** была электролитически осаждена на Pt или Au. **I**, полученная р-цией $MnSO_4$ и $KMnO_4$ в кислом р-ре, давала несколько большие изменения потенциала уже после 2 месяцев хранения в аналогичных условиях, но кол-во АК снизилось в гораздо меньшей степени. Авторы делают вывод, что в случае электроосажденной **I** процесс саморазряда, начинаясь на поверхности **I**, распространяется вглубь, в то время как в случае **I**, образовавшейся без участия электролиза, саморазряд ограничивается поверхностным слоем. В. Л.

54051. Изучение полярографических максимумов первого рода в растворах солей одновалентной ртути. Гейровский (Studium polarografických maxim prvního druhu v roztocích rtutných solí. Heyrovský Jaroslav), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 8, 477—482 (чешск.; рез. русск., нем.)

Обсуждаются две возможные причины возникновения турбулентного движения электролита вокруг капельного ртутного электрода (максимум 1-го рода): различие поверхностного натяжения на шейке и на верхушке капли и неоднородность электрич. поля вокруг капли. По мнению автора, вращение Hg в капле не возникает, и р-р не может увлекаться движущейся Hg. Турбулентное движение возникает в результате неоднородности электрич. поля, которое втягивает дипольные частицы р-ра в места наибольшей неоднородности. Этот взгляд Ильковича (Ilkovič D., Coll. czech. chem. communs., 1936, 8, 13) дополнен рассмотрением влияния экранировки электрич. поля капилляром. С. Жданов

54052. Исследование полярографических максимумов (I). Изучение турбулентного движения электролита к капельному ртутному электроду. Диллингер (Štúdium polarografických maxím (I). Výskum prúdenia elektrolytu k ortuťovej kvapkovej elektróde. Dillinger Miloslav), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 8, 483—494 (словацк.; рез. русск., нем.)

С помощью тонкой суспензии нерастворимых в-в (уголь, стекло, SiO_2, тальк и др.) наблюдалось направление, а небольшим стеклянным маятником измерялась скорость турбулентных потоков р-ров, вызывающих полярографич. максимумы 1-го рода. Изучалось также влияние торможения движений р-ров небольшими стеклянными колпачками, которые надвигались на капельный электрод. С помощью вертикального и горизонтального капающих, а также покоящегося Hg-электродов изучались подкисленные р-ры $Hg_2(NO_3)_2$ (10^{-4}—0,58 *M*). Движение р-ра направлено из глубины р-ра к устью капилляра, а затем от поверхности Hg. Надвигая колпачки на электрод, можно частично или полностью затормозить движение р-ра, в результате чего максимумы исчезают. При подводе струи свежего р-ра к электроду максимум не возрастает, однако при потенциалах, при которых максимум исчезает, ток возрастает, причем сила тока тем больше, чем выше скорость движения струи. Скорость движения р-ра убывает с расстоянием от капли и растет с ростом потенциала. Попытки обнаружить вращение поверхности Hg-капли дали отрицательный результат. Эти данные, по мнению автора, свидетельствует о том, что причиной возникновения максимумов является неоднородность электрич. поля вокруг капли (см. пред. реф.). С. Жданов

54053. Электрохимическое поведение 2-хлорциклогексанона и производных иминов. Элвинг, Ван-Атта (Electrochemical behavior of 2-chlorocyclohexanone and derived imines. Elving Philip J., Van Atta Robert E.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 12, 676—681 (англ.)

В буферных р-рах (pH 4,6—9,5) 2-хлорциклогексанон (I) дает одну сильно растянутую необратимую диффузионную волну, соответствующую по кулонометрич. данным электронному процессу. При pH 4,6—10,5 $E_{1/2} = -0{,}98 \pm 0{,}03$ *в* (насыщ. к. э.). С ростом ионной силы волна сдвигается в положительную сторону. При 0° $E_{1/2}$ примерно на 0,1 *в* отрицательнее, чем при 25°. При pH 9,5 появляется вторая волна — кинетич. с $E_{1/2} = -1{,}66$ *в*; по кулонометрич. данным $n = 2$. Для обеих волн $i_{пр}$ пропорциональны конц-ии **I**. Со временем первая волна снижается, а вторая возрастает. Первая волна соответствует восстановлению **I** в циклогексанон (II). В аммиачных буферных р-рах с pH > 9,5, процесс осложняется одновременно протекающими аммонолизом и гидролизом **I**. Вторая волна соответствует восстановлению амина **I**, **II** или 2-кетоциклогексанола в соответствующий имин. $i_{пр}$ второй волны ограничивается скоростью образования имина. Среди продуктов электролиза **I** на стационарном Hg-катоде при перемешивании (pH 9,5) идентифицирован циклогексиламин, что говорит о большей скорости восстановления **I**, чем его гидролиза в данных условиях. **I** восстанавливается несколько легче, чем монохлорацетон. С. Жданов

54054. Катодное восстановление 3,4,5,6-тетрахлор-N-(2-диметиламиноэтил)-фталимида в водном растворе на свинцовом катоде. Аллен, Окампо (Cathodic reduction of 3,4,5,6-tetrachloro-N-(2-dimethylaminoethyl)-phthalimide in an aqueous medium at a lead cathode. Allen M. J., Ocampo J.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 12, 682—683 (англ.)

При восстановлении 3,4,5,6-тетрахлор-N-(2-диметиламиноэтил)-фталимида (I) на Pb-катоде в водн. 5,7%-ном р-ре H_2SO_4 при 44,8 *ма/см²* и 50° образуется 4,6,7-трихлор-2-(2-диметиламиноэтил)-изоиндолин, а не 4,5,6,7-тетрахлорпроизводное, как в среде $CH_3COOH + H_2SO_4$ (РЖХим, 1957, 22513). Этот результат может быть приписан низкому потенциалу Pb-катода в р-ре H_2SO_4 и малой растворимости **I** в этой среде. В результате этого возможно образование относительно устойчивого *n*-хиноидного промежуточного соединения, для которого возможно нуклеофильное замещение у $C_{(5)}$. С. Жданов

54055. Полярографические свойства 2-арилпроизводных индандиона-1,3. Количественное определение 2-фенилиндандиона-1,3 в фармацевтических препаратах и в физиологических жидкостях. Островский, Кравчик, Экштейн (Własności polarograficzne 2-arylopochodnych indandionu-1,3. Ilościowe oznaczenie 2-fenyloindandionu-1,3 w preparatach farmaceutycznych i płynach ustrojowych. Ostrowski Włodzimierz, Krawczyk Adam, Eckstein Marian), Dissert. pharmac. PAN, 1956, **8**, № 4, 271—281 (польск.; рез. русск., англ.)

2-фенилиндандион-1,3 (I), 2-α-нафтилиндандион-1,3 (II) и 2-β-нафтилиндандион (III) дают по две волны восстановления в 0,1 н. NaOH и в разб. водно-спирт. р-рах. В этой среде I—III присутствуют в виде Na-солей енольных форм. Изучено влияние pH (2,09—11,98) на высоту и $E_{1/2}$ обеих волн. В интервале pH 5—6 высота первой волны резко падает, а высота второй волны возрастает; при более высоких pH высота обеих волн практически не зависит от pH. $E_{1/2}$ второй волны сдвигается в отрицательную сторону с ростом pH. Для I в 0,1 н. NaOH $E_{1/2}$ = —1,56 *в* (насыщ. к. э.). Высота волны I в 0,1 н. NaOH пропорциональна конц-ии при *E* от —1,4 до —1,9 *в*, что использовано для колич. определения I в фармацевтич. препаратах и в сыворотке крови. С. Жданов

54056. Соединения тетразолия. Часть V. Полярография бромистого трифенилтетразолия и некоторых его производных. Кемпбелл, Кейн (Tetrazolium compounds. Part V. Polarography of triphenyltetrazolium bromide and some of its substituted derivatives. Campbell H., Kane P. O.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3130—3139 (англ.)

В связи с изучением полярографии трифенилтетразолиевых солей общей ф-лы *n*-XC_6H_4C=N—NAr—$\overset{+}{N}C_6H_5$=N (I) (X = H, NH_2, CH_3CONH, NO_2, *n*-CH_3-$CONHC_6H_4SO_2NH$, *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NH$, CN, Br; Ar = C_6H_5, *n*-BrC_6H_4, *n*-$CH_3CONHC_6H_4$, *n*-ClC_6H_4, *n*-$C_6H_5C_6H_4$, 4,3-$H_2NC_6H_3Cl$; 4,2-$H_2NC_6H_3Cl$; 4,3-$H_2NC_6H_3OH$, *n*-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$) показана зависимость между $E_{1/2}$, строением и бактериостатич. активностью I. Бромид I (X = H, Ar = C_6H_5) (Ia) в водн. р-ре, сравнительно с 50%-ным CH_3OH р-ром дает аномальные полярограммы. При pH > 7 происходит электродная р-ция восстановления Ia с участием 8 электронов по схеме: Ia → C_6H_5N=N—C(C_6H_5)=N—NHC_6H_5 → C_6H_5NH—NH—C(C_6H_5)=N—NHC_6H_5 → $C_6H_5CH(NH—NHC_6H_5)_2$ → H_2N—CH(C_6H_5)NH—NHC_6H_5 + $C_6H_5NH_2$, тогда как при более низких размерах pH имеют место лишь первые две р-ции. Часть IV, РЖХим, 1955, 55147. Р. Глушков

54057. Поведение вращающегося золотого микроэлектрода. Бауман, Шейн (Behavior of rotating gold microelectrodes. Baumann Frederick, Shain Irving), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 303—306 (англ.)

Вращающийся Au-микроэлектрод (I) после предварительной кратковременной (15 сек.) анодной поляризации (+1,8 *в* по насыщ. к. э.) дает поляризационную кривую в 1*M* $HClO_4$ (при изменении *E* от +1,8 до —0,3 *в*), на которой имеется острый пик (начало при 1,08 *в*), соответствующий восстановлению окисной пленки. При изменении *E* в обратном направлении (после катодной поляризации при —1,0 *в*) на кривой появляется небольшая предволна (начало при ~ +0,9 *в*), соответствующая окислению Au. В 1*M* HCl окисление Au начинается при +0,6 *в*. Остаточный ток не зависит от скорости вращения I, но зависит от скорости изменения *E*. Если при визуальных измерениях выжидать достижения постоянства тока, то пик и предволна не наблюдаются. На окисленном I р-ции тормозятся. Так, при изменении *E* от положительных к отрицательным значениям окисление Fe (2+) и восстановление Cr (6+) не происходит до тех пор, пока не восстановится пленка окиси (+0,9—1 *в*). Поэтому полезная область *E* I заключена между —0,2 и +0,8 *в*. Аналогичное действие оказывает загрязнение поверхности I примесями при повторных использованиях I. Однако анодной поляризацией при +2,5 *в* (15 сек.) и удалением окислов при 0 *в* (5 сек.) может быть достигнута высокая воспроизводимость. С помощью I можно определять Cr (6+) в кислых р-рах, так как Au в этих условиях в отличие от Pt не окисляется соединениями Cr (6+). С. Жданов

См. также: Полярография, восстановл. многоядерных ароматич. в-в 53658. Электропроводность: колл. р-ров 54104; стекол 55117, 55118. Электрокинетич. явления 54105. Электроосмос 54106. Прибор для определения электропроводности жидкостей 54875. Неполяризующиеся электроды 54850.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

54058. Метод измерения адгезии органических покрытий к металлу. Мей, Смит, Сноу (A method of measuring the adhesion of organic coatings to metals. May W. D., Smith N. D. P., Snow C. I.), Nature, 1957, **179**, № 4557, 494 (англ.)

Снабженные направляющими металлич. диски с органич. покрытием выпускаются с регулируемой скоростью из пневматич. пушки и ударяются о кольцеобразное препятствие. При этом достигается замедление до $3 \cdot 10^7$ *g*, достаточное для отрыва слоя хорошей краски. Н. Фукс

54059. К методике определения поверхностного натяжения твердых тел. Товбин М. В., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 13—16

Предложено ур-ние, позволяющее вычислять поверхностное натяжение твердых тел, исходя из данных по поверхностному натяжению на границе раздела жидкость — газ и значению краевого угла смачивания этой жидкостью исследуемого твердого тела. Резюме автора

54060. Следует ли считать понятия о поверхностном натяжении и об основанной на нем капиллярной химии устаревшими? Конов (Bör begreppet «ytspänning» och den därpå baserade kapillarkemin anses föråldrade? Konow Ruben von), Tekn. fören. Finland förhandl., 1957, 77, № 1, 11—16 (шведск.)

54061. Поверхностное натяжение бинарных жидких смесей: сплавы свинца с оловом и с индием. Хор, Мелфорд (The surface tension of binary liquid mixtures: lead + tin and lead + indium alloys. Hoar T. P., Melford D. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 315—326 (англ.)

Усовершенствованным методом капилляров измерено поверхностное натяжение σ сплавов Pb-Sn и Pb-In при различных соотношениях компонентов в области от т-ры плавления до ~ 550°. Полученные результаты плохо согласуются с предложенными различными авторами теоретич. ур-ниями для σ смесей. Предложенная авторами модификация известного ур-ния Гуггенгейма дает значительно лучшее согласие с опытом. Н. Фукс

54062. Определение поверхностного натяжения фракций минеральных масел при 20° по их плотности и скорости ультразвука в них. Корнелиссен, Ватерман (Determination of the surface tension at 20° C of mineral oil fractions from their ultrasonoric sound velocity and density both measured at 20° C. Cornelissen J., Waterman H. I.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 1, 101—108 (англ.)

На большом числе образцов гидрогенизированных и негидрогенизированных нефтяных фракций с плотностью *d* = 0,78—0,94, полученных из различных нефтей, показано, что скорость ультразвука *u* во всех образцах с одной и той же величиной поверхностного натяжения σ является линейной функцией *d*. При по-

стоянной d и возрастает с σ. Все измерения проведены при 20°. Н. Фукс

54063. **Графики для определения поверхностного натяжения фракций минерального масла (гидрогенизированных и негидрогенизированных по их кинематической вязкости и плотности). Корнелиссен, Харва, Ватерман** (A diagram for the determination of the surface tension of mineral oil fractions (hydrogenated and non-hydrogenated) from their kinematic viscosity and density. Cornelissen J., Harva O., Waterman H. I.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1497—1500 (англ.)

54064. **Динамические краевые углы. Часть I. Изменение краевых углов на границе воздух — раствор — твердое тело с течением времени. Эллиотт, Лиз** (Dynamic contact angles. Part I. Changes in air — solution — solid contact angles with time. Elliott T. A., Leese L.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 22—30 (англ.)

С помощью скоростной фотосъемки изучена кинетика прилипания пузырьков воздуха к поверхности парафина в воде и в р-рах жирных спиртов (ЖС) разных конц-ий. Индукционный период (τ) с момента соприкосновения пузырька с поверхностью до возникновения измеримого краевого угла (Θ) в воде $< 1/53$ сек. (1 кадр). В р-рах τ значительно больше (1—23 кадров), что вызывается стабилизацией граничной пленки жидкости молекулами ЖС. Возрастание Θ до равновесного значения Θ_p также наиболее быстро происходит в воде, причем в р-рах время, необходимое для этого, увеличивается с конц-ией р-ра и с длиной цепей молекул ЖС. Авторы рассматривают кинетику установлония Θ_p как результат изменений поверхностного натяжения на поверхности раздела жидкость — газ. Эти изменения вызываются малой скоростью десорбции молекул ЖС с этой поверхности при быстром ее сокращении в процессе прилипания к твердой поверхности пузырька и удаления с нее пленки жидкости. А. Таубман

54065. **Одностороннее собирание вещества, рост и деление у динактивных пар жидкостей, обусловленное уменьшением поверхностной энергии. Иебсен-Марведель** (Einseitige Vereinnahmung von Aufbausubstanz, Wachstum und Teilung bei dynaktiven Flüssigkeitspartnern durch Abbau von Oberflächenenergie. Jebsen-Marwedel H.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 137—140 (нем.)

Микрофотографированием по методу свилей прослежены процессы, происходящие при введении капли жидкости А в другую жидкость В, когда А и В представляют «динактивную» пару (РЖХим, 1955, 48601), т. е. взаимно растворимы, поверхностное натяжение $\sigma_A > \sigma_B$ и плотность $\rho_A < \rho_B$. Капля А поднимается на поверхность, затем жидкость В начинает обтекать каплю, наблюдается вихреобразное течение, и капля А делится. Механизм процесса, аналогичного «танцу камфоры», связан с образованием микротоков при взаимном растворении жидкостей; энергия его обусловлена уменьшением поверхностной энергии на границе раздела. И. Слоним

54066. **Перенос поверхностных пленок через поверхностные каналы; геометрические факторы. Ла-Мер, Бланк** (The transfer of surface films through surface channels — geometrical factors. La Mer Victor K., Blank Martin), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4-5, 608—616, 688 (англ.)

Усовершенствован ранее описанный (РЖХим, 1955, 48603) метод «поверхностной изотермич. перегонки» смешанного нерастворимого монослоя. Вместо стеклянных палочек применен металлич. желоб правильного (треугольного) сечения. Рассмотрены геометрич. условия процесса переноса на примере монослоя циклогексилмиристата и выведено ур-ние скорости процесса: $-\partial c/\partial t = k(\gamma_0 - \gamma)/R$, где c — поверхностная конц-ия, t — время, γ_0 — поверхностное натяжение воды, $\gamma_0 - \gamma = \pi$ — поверхностное давление, k и R — константы, причем R — геометрич. сопротивление, зависящее от формы сечения желоба. Это ур-ние хорошо согласуется с данными опыта. А. Таубман

54067. **О попытках определения толщины и показателя преломления мономолекулярных пленок. Маттук** (Recent attempts to determine the thickness and refractive index of unimolecular films. Mattuck Richard D.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 8, 615—620 (англ.)

Произведен теоретич. анализ и эксперим. проверка метода Хартмана (РЖХим, 1955, 5375) для одновременного определения толщины и показателя преломления мономолекулярных пленок. На калиброванную подложку последовательно наносились слои известной толщины того же самого в-ва, что и материал подложки. Если метод верен, вычисленная толщина слоя должна линейно зависеть от числа нанесенных двойных слоев в-ва, а показатель преломления оставаться постоянным. Опыт не подтвердил этих ожиданий. По мнению автора, это связано с несправедливостью сделанных Хартманом приближений. Дано более точное приближенное решение; показано теоретически и экспериментально, что при современной точности измерений метод Хартмана недостаточно чувствителен и непригоден для пленок мол. толщины. А. Попов

54068. **Поверхностное уравнение состояния заряженных монослоев. Дейвис** (A surface equation of state for charged monolayers. Davies J. T.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4-5, 377—390 (англ.)

В связи с экспериментально установленными различиями в значении числового коэф. a в ур-нии состояния $\pi(A - A_0) = akT$ монослоев ионогенных поверхностноактивных в-в на разных поверхностях раздела: вода — масло (ВМ) и вода — воздух (ВВ), рассмотрены причины этого расхождения. Указано, что для ВМ, по данным автора, $a = 3$, для ВВ, по данным других исследователей, $a < 3$. Это связано с тем, что в последнем случае в монослоях резко выражено влияние сил сцепления между углеводородными цепями, которые на поверхности ВМ очень малы. Если учесть влияние этих сил, а также сил отталкивания, действующих между заряженными полярными группами, то для поверхности ВВ ур-ние состояния принимает вид: $(\pi + \beta n - 2\ kT/A)(A - A_0) = kT$ (1), в котором βn — когезионный член, а член $2\ kT/A$ характеризует силы взаимодействия головных групп; для анионо- и катионоактивных в-в β имеет различные значения, равные соответственно 0,67 и 0,4 *дн/см*; n — число CH_2-групп в каждой углеводородной цепи. Показано, что ур-ние (1) находится в хорошем согласии с эксперим. данными. А. Таубман

54069. **Характеристика степени ионизации монослоев слабых кислот и оснований. Бетс, Петика** (The ionization characteristics of monolayers of weak acids and bases. Betts J. J., Pethica B. A.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 12, 1581—1589 (англ.)

Разработан метод расчета констант диссоциации слабых к-т и оснований на монослоях (МС) в зависимости от pH поверхностной фазы по сдвигу ΔV поверхностного потенциала МС. Введено понятие «эффективного поверхностного pH» (pH$_s$), характеризующего конц-ию водородных ионов в МС в плоскости заряженных полярных групп и определяемого по величине pH подкладки и разности электрич. потенциала в объеме и в МС (Ψ_0): $pH_s = pH + [e\Psi_0/kT]$. Константа диссоциации связана с pH$_s$ выражением: $pH_s = pK - z\ln[\alpha/(1-\alpha)]$, где z — заряд иона и α — степень диссоциации. Эксперим. данные для ΔV позволяют опре-

делить Ψ_0 из выведенных авторами ур-ний, связывающих Ψ_0 с ΔV, pH, α, z, поверхностным давлением, площадью одного иона в МС и поверхностными дипольными моментами незаряженных молекул и ионов. Для эксперим. проверки указанных ур-ний исследована зависимость ΔV МС стеариновой к-ты и хлорида нонадециламина на р-рах NaCl от pH и показано, что предложенный метод для МС слабых к-т и оснований более чувствителен, чем ряд других методов. А. Т.

54070. Исследование поверхностных свойств пеногасителей. Хок, Александер (Some surface studies of antifoams. Hawke J. G., Alexander A. E.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4-5, 419—427 (англ.)

С целью выяснения закономерностей действия пеногасителей (ПГ) при вспенивании воды паровых котлов изучены π, A-изотермы и поверхностный потенциал монослоев (МС) диацилированных производных пиперазина (I) общей ф-лы $RCON(C_4H_8)NCOR(RC_{11}—C_{17})$ и диэтилентриаминов (II) общей ф-лы $RCONH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NHCOR$ (R $C_{15}H_{31}$, олеил или стеарил) при разных т-рах и pH подкладки. Установлено, что **I** при 18—20° образуют МС жидко-расширенного типа, текучие при всех значениях A, что указывает на отсутствие взаимодействия полярных групп через H-связи. При повышенных т-рах МС **I** газообразны. К жидко-расширенному типу при комнатной т-ре относятся и МС диолеилпроизводных **II**. Дистеарилпроизводные образуют твердые, очень жесткие МС (при $\pi = 0$ $A \sim 40$ А²), в которых головные группы связаны водородными мостиками. При высоких т-рах разрыв H-связей вызывает переход этих МС в текучее состояние. Полученные результаты противоречат общепринятому взгляду на механизм гашения пены, так как все МС исследованных ПГ при высоких т-рах переходят в расширенное состояние и становятся текучими. Указан ряд требований, которым должны удовлетворять свойства эффективных ПГ. А. Таубман

54071. К определению молекулярного веса белков и полимеров методом мономолекулярных слоев. II. Исследование пленок полимеров. Дьё (Sur l'évaluation de la masse moléculaire des protéines et des polymères par la technique des couches monomoléculaires. II. Étude des films de polymère. Dieu Hector A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 11—12, 1035—1071 (франц.; рез. англ.)

Методами, описанными в части I (РЖХим, 1957, 30169), измерен мол. вес в монослоях, M_s, полиакриловой к-ты (I), поливинилового спирта (II,) поливинилацетата, поливинилхлорида, полиундеканамидов и ацетатов целлюлозы (III). В обоих диапазонах поверхностных давлений F 0,001—0,02 *дн/см* и 0,02—0,06 *дн/см* (см. часть 1) на поверхности раздела вода — воздух для **III** получены значения M_s, совпадающие со значениями мол. веса M в р-ре. Однако при замене поверхности раздела на $H_2O — CCl_4$ или при изменении pH M_s резко падает. Для большинства других объектов получены значения M_s в среднем на порядок меньше M, и лишь для полиамидов $M_s \approx \text{const} > M$, независимо от истинных значений M. В случае **I** M_s зависит от pH подложки, будучи при pH 2 значительно меньше M. Сопоставление этих результатов с данными для белков (часть 1) приводит к заключению, что степень корреляции между M и M_s определяется жесткостью макромолекул. С. Френкель

54072. Механизм диссоциации двухатомной молекулы при адсорбции на поверхности полупроводника. Волькенштейн Ф. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 143—156

Рассмотрена задача об адсорбции на ионном кристалле двухатомной молекулы, построенной из атомов с одним валентным электроном. Показано, что при адсорбции происходит локализация свободного электрона решетки на положительном ионе, как адсорбционном центре, приводящая к разрыву валентной связи между атомами, и в то же время — к образованию валентной связи между одним из этих атомов и решеткой («прочная» гомеополярная связь). Рассмотренный механизм адсорбции, сопровождающейся диссоциацией, требует некоторой энергии активации. Резюме автора

54073. Оценка доли, вносимой индуцированным дипольным моментом в ориентационную поляризацию адсорбата. Бенсон, Чаннен, Мак-Интош (An estimate of the contribution of induced dipoles to the orientational polarization of adsorbates. Benson G. C., Channen E. W., McIntosh R.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4—5, 593—607 (англ.)

Теоретически рассмотрено взаимодействие адсорбированной дипольной (момент μ) молекулы HCl (положительный ион — точечный заряд, отрицательный обладает определенной эффективной поляризуемостью) с плоскостью (100) кристалла NaCl при различных положениях молекулы HCl в плоскости, параллельной грани (100). Показано, что, несмотря на большой наведенный электрич. полем NaCl момент μ_i, ориентационная поляризация (ОП) адсорбированной молекулы HCl меньше, чем в случае свободной молекулы в газовой фазе; так, даже если $\mu_i = \mu/2$, доля, вносимая наведенным диполем в ОП, равна $\sim 3\%$. В случае неполярных молекул адсорбата наведенный диполь не сказывается на ОП. Сделан вывод, что приводившиеся в литературе сведения о значительном увеличении кажущейся поляризуемости при адсорбции молекул газа на твердой поверхности обусловлены неточностями ф-л, применявшихся для вычисления поляризации из эксперим. данных. З. Высоцкий

54074. Измерение адсорбции некоторых газов на меди. Блойарт, Д'Ор, Миньоле (Étude de l'adsorption de quelques gaz sur le cuivre. Bloyaert F., D'Or L., Mignolet J.), J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1957, **54**, № 1, 53—57 (франц.)

Вибрационно-конденсаторным и термоэлектронным методами измерено изменение потенциала ΔV поверхности медной пленки, нанесенной сублимированием на охлажденную до —196° пирексовую трубку, при адсорбции Xe, N_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4, CO, O_2, H_2 (—196°); CO, O_2, H_2 (20°). Во всех случаях, кроме O_2 и H_2, адсорбция газа снижает работу выхода электрона ($\Delta V > 0$). Результаты адсорбции Xe, C_2H_4, C_2H_6 и N_2 сравнены с прежними данными для Ni, а в случае CO также с данными для Cr, Fe и Ni. На основании полученных результатов и литературных данных по ИК-спектрам CO, адсорбированной на Cu и Ni, высказана гипотеза о том, что: 1) CO на Cu адсорбируется главным образом координационно через атом O, причем положительный знак ΔV обусловлен частично постоянным моментом молекулы, а частично электронным обменом между нею и металлом; 2) CO на Ni, (Cr, Fe, Mn) адсорбируется через атом C, связанный с двумя соседними атомами металла, дающими свои электроны для ковалентной связи с C ($\Delta V < 0$). З. В.

54075. О кинетике хемосорбции паров воды и углекислого газа на сублимированных прозрачных пленках никеля. Зурман, Ведлер (Über den zeitlichen Verlauf der Chemisorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen. Suhrmann R., Wedler G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 3-4, 184—212 (нем.)

Методом измерения сопротивления R прозрачных сублимированных на стекле пленок Ni толщиной 84 А изучена кинетика хемосорбции (ХС) H_2O и CO_2 на Ni

при P 10^{-5}—10^{-1} *мм* рт. ст. и т-рах 90 и 293° К. Выведены ур-ния скорости ХС для случаев ХС молекул одним или двумя атомами О (кинетич. ур-ния р-ции 2-го или 3-го порядка соответственно, переходящие в ур-ние 1-го порядка с ростом P). При адсорбции H_2O и CO_2 на Ni R уменьшается, так как их электроны переходят к Ni. Установлено, что ХС протекает не мгновенно, ей предшествует физ. адсорбция молекул без электронного взаимодействия на менее активных местах поверхности Ni с последующей миграцией к местам ХС, т. е. поверхность Ni энергетически неоднородна. Равновесное значение ХС при 90° К достигается быстрее, чем при 293° К, так как при низкой т-ре перегруппировка молекул на поверхности затруднена. При малых P переход от физ. адсорбции к ХС идет по ур-ниям 2-го (H_2O) или 3-го (CO_2) порядка, с ростом P порядок понижается; в случае H_2O равновесное значение ХС устанавливается быстрее, чем в случае CO_2. Сделан вывод, что молекула H_2O хемосорбируется одним атомом О, а CO_2 — обоими атомами О, однако из-за стерич. затруднений такая ХС CO_2 преобладает лишь при 293° К и 10^{-5} *мм*; при 90° К и больших P молекула CO_2 хемосорбируется также одним атомом О. З. Высоцкий

54076. Бариевые геттеры и кислород. Блумер (Barium getters and oxygen. Bloomer R. N.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, **8**, № 1, 40—43 (англ.)

Изучалась сорбция O_2 пленками Ва, сублимированными в вакууме. Скорость поглощения (СП) и емкость лимитируются диффузией в Ва и растут с т-рой. Ионизирующий разряд почти не влияет на СП, но уменьшение СП во времени можно предотвратить внесением в O_2 раскаленной вольфрамовой проволоки. Изучение зависимости СП от условий сублимации и эвакуирование пленок показали, что сорбция начинается в активных центрах, удаление которых пассивирует геттеры. А. Клячко

54077. Исследование адсорбции аммиака на силикагеле методом измерения диэлектрических свойств. Ходадади (Étude diélectrique de l'adsorption de l'ammoniac sur le gel de silice. Khodadadi Ghassem), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 2, 198—200 (франц.)

Методом биений при частоте 3,5 *Мгц* в интервале от —43 до +20° изучено изменение электрич. емкости ΔC силикагеля (СГ) при адсорбции NH_3, CH_3NH_2 и C_3H_8 на СГ, откачанном при нагревании до 200, 400 и 800°. Кривые ($\Delta C/C$, Г) для NH_3 на СГ-200° при всех т-рах изгибаются при Г 25—30 *см*³ NH_3 на 1 *г* СГ, причем поляризация (П) несколько растет с т-рой. Кривые ($\Delta C/C$, Г), снятые при 0° для NH_3 на СГ, имеют различный ход в зависимости от т-ры обработки СГ; для СГ-800° кривая состоит из 2 прямых, сходящихся в точке с Г = 13 *см*³/*г*, причем П здесь практически не зависит от т-ры. Адсорбция CH_3NH_2 напоминает адсорбцию NH_3, но П в случае CH_3NH_2 сильнее зависит от т-ры. Кривые ($\Delta C/C$, Г) для C_3H_8 на СГ-200° при —23 и —43° подобны кривой для NH_3 на СГ-800° при 0°; здесь П также мало изменяется с т-рой. Во всех изученных случаях точка изменения наклона кривых ($\Delta C/C$, Г) отвечает степени заполнения монослоя (по БЭТ) $\Theta \ll 1$. З. Высоцкий

54078. Обратимая и необратимая адсорбция паров твердыми окислами и гидроокисями. Киплинг, Пикалл (Reversible and irreversible adsorption of vapours by solid oxides and hydrated oxides. Kipling J. J., Peakall D. B.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 834—842 (англ.)

Предложен метод различения физ. адсорбции от хемосорбции (ХС) паров H_2O и органич. в-в на окисных и гидроокисных адсорбентах, основанный на измерении скорости (v) десорбции пара с учетом недесорбированного кол-ва (m) в-ва и на температурной зависимости v. В случае ХС v практически равно нулю при довольно большом m и меньше зависит от т-ры. Изучена ступенчатая десорбция H_2O, *цикло*-C_6H_{12}, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_6, $(CH_3)_2CO$, C_6H_5Cl, CCl_4, $C_3H_7NH_2$ и нормальных спиртов (до C_4) с поверхностей пористой окиси алюминия, силикагелей с различной степенью гидратации, титаногеля, MgO, ZnO, активного угля и сажи сферон-6. Установлено, что большинство органич. паров адсорбируется физически. На бёмите, γ-Al_2O_3, силикагелях и титаногеле H_2O и CH_3OH, хемосорбируются в монослое с последующей физ. адсорбцией. Вычисленные из известных уд. поверхностей и кристаллографич. структуры величины ХС согласуются с экспериментальными. Авторы делают вывод, что ХС происходит не на гидроксильных, а на кислородных ионах поверхностей окисных и гидроокисных адсорбентов. З. Высоцкий

54079. Изучение взаимодействия гидроксильных групп кремнезема «аэросил» с адсорбированными аполярными молекулами с помощью инфракрасной спектрометрии. Мак-Доналд (Study of the interaction between hydroxyl groups of aerosil silica and adsorbed non-polar molecules by infrared spectrometry. McDonald R. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 850—854 (англ.)

Показано, что узкая полоса поглощения при 3749 *см*$^{-1}$ тщательно обезгаженного кремнезема «аэросил» (I) (получаемого сжиганием $SiCl_4$ в пламени кислородно-водородной горелки) соответствует переходу 0—1 для валентных колебаний поверхностных ОН-групп (ПГГ). Связанная вода в I содержится в основном в виде изолированных ПГГ. Адсорбция на такой поверхности вызвана водородной связью. При адсорбции молекул на ОН-группах интенсивность указанной полосы снижается и появляется новая полоса с меньшей частотой. Остаточная интенсивность полосы 3749 *см*$^{-1}$ является, таким образом, мерой кол-ва свободных ПГГ, а величина смещения полосы — мерой сил взаимодействия между ПГГ и адсорбированными молекулами. Адсорбция неполярных молекул — А, Kr, Xe, N_2, O_2, CF_4, CH_4, циклогексана и бензола — вызывает очень малое смещение полосы. Резюме автора

54080. Энергия адсорбционных сил и теплота адсорбции простых молекул на графите. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 2, 230—232

Проведен расчет энергии адсорбции изолированных атомов и простых неполярных молекул на графите только на основании их электрич., магнитных и геометрич. свойств. Результаты теоретич. расчета находятся в хорошем согласии с эксперим. калориметрич. данными. Резюме авторов

54081. Сорбция воды ископаемыми углями. Часть II. Мукхерджи, Нанди, Лахири (Moisture in coal. Part II. Mukherjee P. N., Nandi S. P., Lahiri A.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C)15**, № 11, 638—645 (англ.)

В интервале 40—65° динамич. и статич. (на кварцевых пружинных весах) методами сняты изотермы сорбции паров H_2O на ископаемых углях (У) различных сортов и петрографич. состава. Показано, что многократное повторение адсорбционно-десорбционного цикла на одном и том же У увеличивает предельную адсорбцию (А) H_2O и уменьшает гистерезисную петлю. Сделанный в части 1 (РЖХим, 1953, 1528) общий вывод об увеличении А H_2O на У с ростом т-ры справедлив только для высокосортных У; в случае молодых углей, обогащенных гуминовыми к-тами, А при всех p/p_s уменьшается с т-рой. В тех случаях, когда А растет с т-рой, вычисленные

теплоты q сорбции меньше теплоты Q_L конденсации H_2O, что объясняется отталкивательным взаимодействием упорядоченно ориентированных на У молекул H_2O. В случае лигнита и низкосортных У ориентации молекул H_2O нет и $q > Q_L$. Аномальные значения q, по-видимому, обусловлены эндотермич. р-цией $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$, сопровождающей А H_2O на У. З. Высоцкий

54082. Влияние измельчения при изготовлении дисков из галогенидов щелочных металлов на ИК-спектры соединений с гидроксильными группами. Фармер (Effects of grinding during the preparation of alkali-halide disks on the infra-red spectra of hydroxylic compounds. Farmer V. C.), Spectrochim. acta, 1957, **8**, № 6, 374—389 (англ.)

Изменение ИК-спектров фенолов и органич. к-т при растирании с галогенидами щел. металлов (МХ) объяснено адсорбцией молекул на поверхности МХ посредством ОН-групп. Карбоновые к-ты адсорбируются, в основном, в виде мономеров, связанных с ионами X^- Н-связью. Установлена перегруппировка кристаллич. структур коричной к-ты и гидрохинона при растирании с МХ. Глюкоза дает при этом новый спектр, другие сахара либо не изменяются, либо переходят в аморфное состояние. Резюме авторов

54083. Исследование сорбции асканитом и гумбрином из водных растворов бутилового спирта. Вардукадзе А., Квачадзе Ч., Ходжава В. (ბუთილის სპირტ-წყალხსნარებიდან ასკანიტითა და გუმბრინით სორბციის შესწავლა. ვარდუკაძე ა., კვაჭაძე ჩ., ხოჯავა ვ.), თბილისის უნივერსიტეტის შრომები, Тр. Тбилисск. ун-та, 1956, **60**, 145—153 (груз.; рез. русск.)

Показано, что при внесении обработанных карбонатом или ацетатом Na асканита или гумбрина в водн. р-ры бутанола поверхностное натяжение σ последних уменьшается, тогда как сами по себе эти соли увеличивают σ. Н. Фукс

54084. Адсорбция на угле из водных растворов смеси некоторых аминокислот. Скороход О. Р., Ермоленко Н. Ф., Фурсаева Л. Н., Уч. зап. Белорус. ун-т, 1956, вып. 29, 121—132

Рефрактометрич. методом изучена адсорбция (А) аминоуксусной (**I**), аминопропионовой (**II**), аминобензойной (**III**), уксусной (**IV**) и пропионовой (**V**) к-т в чистом виде и двойных смесей **I** с **II**, **III** и **V** из водн. р-ров на обеззоленном активном угле марки БАУ. Введение аминогруппы значительно увеличивает А **I** и **II** сравнительно с **IV** и **V**, особенно в области разб. р-ров, что объясняется уменьшением гидратации и константы диссоциации. В сильноразб. р-рах А каждой к-ты протекает более независимо; в более конц. р-рах **II** и **V** уменьшают А **I**, вытесняя **I** с поверхности угля. Присутствие **III**, напротив, значительно увеличивает А **I**; по-видимому, это связано с уменьшением растворимости и степени диссоциации **I** под влиянием **III**. Во всех случаях А смесей носит избирательный характер. При А из смесей **I** с **II** и **III** при всех соотношениях адсорбционная фаза обогащается **I**; в случае смеси **I** с **V** в зависимости от состава р-ра адсорбционная фаза обогащается то одним, то другим компонентом. Противоположное взаимное влияние аминокислот при совместной А, не наблюдавшееся в смесях ароматич. и двуосновных к-т жирного ряда (РЖХим, 1956, 50413), объясняется межмолекулярным взаимодействием за счет водородной связи и возможностью образования и А мол. комплекса. И. Слоним

54085. Земля из Рёвеца в качестве адсорбента для хроматографического разделения. Бляйм (Ziemia rejowiecka jako krajowy adsorbent do rozdziału chromatograficznego. Blaim K.), Przem. chem., 1956, **12**, № 12, 664—666 (польск.)

Отбеливающая земля из Рёвеца была использована для отделения хлорофилла и каротинов от токоферола, а также для очищения кумарина в неполярных р-рителях. Указана возможность применения этого сорбента для определения витамина А. В. Мухин

54086. О методе исследования взаимодействия целлюлозы с водным раствором едкого натра. Войцеховский Р. В., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 6, 824—828

При обработке водн. р-рами NaOH (**I**) целлюлоза (**II**) сорбирует воду и **I**. Поэтому определение сорбции **I** без учета сорбции воды приводит к значительному занижению кол-ва сорбированного **I**. Автором использован метод, основанный на определении конц-ии несорбируемой соли (NaCl) в жидкости и в набухшей **II**. Показано, что в обычной щел. **II**, применяемой в вискозном произ-ве (3-кратный отжим), на 1 глюкозный остаток связывается 0,95—1,02 моля **I** и 2,7—3,8 моля воды. С увеличением конц-ии **I** в р-ре кол-во связанного **I** растет. Кол-во связанной воды также возрастает с ростом c до $c = 17{,}5\%$ и резко убывает при дальнейшем увеличении c. А. Пакшвер

54087. Реакция полифосфатов с глинистыми минералами. Энгельхардт, Смолинский (Die Reaktion von Polyphosphaten mit Tonmineralen. Engelhardt W. v., Smolinski A.), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 1, 47—52 (нем.)

Показано, что триполифосфат Na адсорбируется из водн. р-ров на каолините и монтмориллоните по ур-нию Фрейндлиха. Адсорбция возрастает с т-рой и является, таким образом, хемосорбцией с известной энергией активации. После адсорбции наступает медленное разложение глинистых минералов, в процессе которого в р-ре появляются растворимая кремнекислота и полифосфат Al в том же соотношении, в каком они находились в минерале. В результате этого разложения минералы теряют способность к дальнейшей адсорбции полифосфата. Резюме авторов

54088. Приготовление и свойства активной окиси алюминия. Амесола («Alumina activa» preparacion y propiedades. Amezola Edilma Ines de), Rev. Fac. cienc. quím., 1952 (1955), **27**, 65—73 (исп.)

Препараты Al_2O_3 получались кипячением очищенного от Fe р-ра сульфата Al с различными кол-вами NH_3, промыванием осадка, высушиванием при 100—110°, измельчением и активированием в течение 1 часа при 480°. Более активный препарат получен осаждением р-ра алюмината $NaCO_2$ и аналогичной дальнейшей обработкой. В. Мухин

54089. Газожидкостная распределительная хроматография. Уоллес (Gas-liquid partition chromatography. Wallace R. V.), Chem. Prod., 1957, **20**, № 3, 116—118 (англ.)

Популярная статья.

54090. Подвижность алкалоидов при радиальном электрофорезе на бумаге. Маджумдер, Гангули (Mobility of alkaloids during paper disk electrophoresis. Majumder S. Ghosh, Ganguli N. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1237—1238 (англ.)

Измерены подвижности наркотина, цинхонина, стрихнина или хинина при электрофорезе на бумаге при pH 3 и 6. Н. Ф.

54091. Хроматографические свойства атропина и скополамина. Куццокреа (Sul comportamento cromatografico dell'atropina e della scopolamina. Cuzzocrea Giovanni), Atti Soc. pelorit. sci. fis., mat. e natur., 1955, **1**, № 1, 49—52 (итал.)

Показано, что R_f атропина и скополамина при хроматографии на бумаге с проявителем бутанол — уксусная к-та несколько снижаются при увеличении кол-ва нанесенного в-ва. Н. Фукс

54092. Стерические эффекты при газо-жидкостной хроматографии некоторых алкилдифенилов. Бивен,

Джеймс, Джонсон (Steric effects in the gas—liquid chromatography of some alkylbiphenyls. Beaven G. H., James A. T., Johnson E. A.), Nature, 1957, 179, № 4557, 490—491 (англ.)

Измерены удерживающие объемы V_R при газо-жидкостной хроматографии 30 алкилбифенилов с маслом апьезон в качестве неподвижной фазы. Для орто-производных V_R значительно меньше, чем для мета- и пара-изомеров. Н. Фукс

54093. **Электрофорез на бумаге в центробежном поле. Мак-Доналд, Бермес, Шеперд** (Paper electrophoresis in a centrifugal field. McDonald H. J., Bermes E. W., Shepherd H. G., jun), Proc. Chem. Soc., 1957, Jan., 23—24 (англ.)

Для быстрого разделения электрохроматографией в центробежном поле белков плазмы, смеси красителей, аминокислот и их динитрофенилпроизводных предлагается прибор, состоящий из двух удлиненных прямоугольных пластин-изоляторов, укрепленных на оси электромотора, между которыми крепится полоса бумаги для электрофореза. На некотором расстоянии от оси наносится смесь разделяемых в-в, в поперечном же направлении приложено электрич. поле, благодаря чему компоненты смеси расходятся веерообразно и попадают в различные места на краю бумажной полосы и собираются в специальные сборники. Процесс разделения можно проводить также непрерывно, для чего в центре сделано кольцо, куда поступает разделяемая смесь. Такой метод уменьшает время разделения смеси в несколько десятков раз по сравнению с обычной хроматографией. Л. Дмитренко

54094. **Ионообменные методы и их применение в металлургических проблемах. Амфлетт** (Ion-exchange methods and their application to metallurgical problems. Amphlett C. B.), Metallurg. Revs, 1956, 1, № 4, 419—477 (англ.)

Обзор. Библ. 144 назв. Н. Ф.

54095. **Равновесная сорбция лантанидов, америция и кюрия на смоле дауэкс-50. Серлс, Чоппин** (Equilibrium sorption of lanthanides, americium and curium on dowex-50 resin. Surls J. P., Jr, Choppin G. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 855—859 (англ.)

В статич. условиях определены коэф. распределения K индикаторных кол-в радиоизотопов Am^{241}, Cm^{242} и лантанидов между навесками дауэкс-50 в H^+-форме и 0,110 M р-рами $HClO_4$ при 25, 50 и 0°. Значения K при 25° закономерно снижаются от $\sim 4{,}3 \cdot 10^5$ для La^{3+} до $\sim 2{,}4 \cdot 10^5$ для Dy, после чего до Lu^{3+} остаются на одном уровне, а K для Am^{3+} (3,8) и для Cm^{3+} ($3{,}6 \cdot 10^5$) точно соответствуют величинам K для лантанидов того же кристаллографич. ионного радиуса. Из температурной зависимости K вычислены термодинамич. функции ΔH, ΔC_p, ΔF и ΔS образования Lu-, Tu-, Pm- и Am-форм катионита и установлена линейная зависимость между ΔF и подвижностью соответствующих катионов в р-рах их хлоридов, бромидов и перхлоратов при бесконечном разведении. Образование солевых форм катионита («резинатов») сопровождается значительным приращением C_p, причем отмечается различие в абс. величинах всех термодинамич. функций Am и Pm, с одной стороны, и Tu и Lu,— с другой. В. Анохин

54096. **Ионообменные исследования фосфатов. Часть II. Фосфорная кислота как элюент при отделении трехвалентного железа от двувалентных меди и марганца на колонках. Дженджж, Салмон** (Ion-exchange studies of phosphates. Part II. Phosphoric acid as an eluant in the column separation of tervalent iron from bivalent copper and manganese. Genge J. A. R., Salmon J. E.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 256—262 (англ.)

Количественными опытами в статич. условиях с навесками катионита цеокарб 225 в Fe^{3+}-, Cu^{2+}- и Mn^{2+}-формах установлена десорбирующая способность ряда минер. к-т относительно этих катионов. Показано, что Fe^{3+} в наибольшей степени отмывается р-рами H_3PO_4 вследствие образования растворимых комплексов, по отношению же к десорбции 2-валентных катионов H_3PO_4 занимает последнее место в ряду к-т ($H_2SO_4 > HCl > HNO_3 > H_3PO_4$). Для установления оптимальных условий отделения Fe^{3+} от 2-валентных катионов на катионитовых колонках исследовано влияние pH, т-ры, продолжительности контакта, размера частиц катионита и степени поперечной связанности последнего на полноту десорбции Fe^{3+}. В условиях динамич. опыта на колонках при элюировании р-рами H_3PO_4 зона Fe^{3+} движется впереди остальных. Методика описанных опытов пригодна для быстрой качеств. оценки сравнительной прочности комплексов, образуемых металлич. катионами с анионами различных к-т. Часть I см. РЖХим, 1956, 71406. В. Анохин

54097. **К вопросу об ионном обмене на дикарбоксицеллюлозе. Иванов В. И., Леншина Н. Я., Иванова В. С.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 118—119

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1956, 77785) исследованы ионообменные свойства образцов оксицеллюлозы, содержащих 1,6—1,8 (I) и 11,8—12% (II) карбоксильных групп, полученных путем окисления периодатом и хлоритом Na. Показано, что сорбция катионов Ni^{2+} и Fe^{3+} эквивалентна кол-ву карбоксильных групп, а динамич. емкость I и II по ацетату Ni равна соответственно 0,5 и 0,74 полной обменной емкости. Авторы предполагают, что эта разница вызвана различием в расположении карбоксильных групп в элементарном глюкозном звене. Разная прочность связи оксицеллюлозы II с обоими катионами может быть использована для их разделения. В. Анохин

54098. **Синтетические ионообменные дисковые мембраны. Часть I. Приготовление катионитовых дисковых мембран и их свойства. Часть II. Доннановская диффузия в катионитовых мембранах. Кришнасвами** (Synthetic ion-exchange membrane discs. Part I. Preparation of cation exchange membrane discs and their properties. Part II. Donnan diffusion characteristics of cation-exchange membranes. Krishnaswamy N.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 10, B722—B726; 1956, **15**, № 9, B530—B534 (англ.)

I. Приводится рецептура и способ изготовления фенол-Na-метабисульфитформальдегидных (I) и сульфофенолформальдегидных (II) мембран (Мб) в форме дисков путем поликонденсации смеси соответствующих реагентов в формах из стекла пирекс при 90—120°. Важным условием успеха изготовления Мб является сохранение всего кол-ва воды на протяжении процесса поликонденсации. Найдено, что Мб II обладают большей обменной емкостью, чем Мб I и сарановые Мб пермионик CR-51. Испытания Мб на доннановскую диффузию электролита показали, что Мб II обладают более высокой степенью полупроницаемости, чем Мб I.

II. Исследован вопрос о диффузии анионов (Cl^-) в катионитовых Мб иептон CR-51 и диск 63 при насыщении Мб различными катионами. Найдено, что кол-во Cl^-, диффундирующего в Мб, увеличивается с ростом кристаллографич. радиуса r одновалентных (H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и NH_4^+) и 2-валентных (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}) катионов, насыщающих Мб; при сравнении разновалентных катионов с приблизительно одинаковым r найдено, что увеличение заряда катиона облегчает диффузию аниона в Мб. Описанная закономерность может быть объяснена на основе представлений о гидратируемости катионов в среде набухшего геля полиэлектролита. В. Анохин

54099. Электрогравитационный перенос у поверхности синтетических ионообменных мембран. Фрайлетт (Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces. Frilette Vincent J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 168—174 (англ.)

Описано новое явление: возникновение вертикального градиента конц-ий в электролитич. ячейках, разделенных на секции ионитовыми мембранами. Опыты производились в ячейках с двумя катионитовыми или анионитовыми мембранами (фирмы Пермутит), с проточными катодным и анодным пространствами; электролит 0,1 н. NaCl. В результате 5—40-минутного электролиза при плотностях тока 1,87—14,96 *ма/см²* нижние слои среднего отсека ячейки обогащаются, а верхние — обедняются электролитом, но общее содержание соли остается постоянным. Предлагается теория явления, названного «электрогравитационным процессом», и указано на возможность практич. его использования в непрерывном процессе концентрирования р-ров электролитов. В. Анохин

54100. Разделение электролитов и неэлектролитов с помощью ионообменных мембран. 2. Манекке, Хеллер (Trennung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten mit Hilfe von Ionenaustauschermembranen. Manecke G., Heller H.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 150—158 (нем.)

Исследована зависимость проницаемости сульфофенол-формальдегидных катионитовых мембран (Мб) для катионов H^+, Na^+ и Mg^{2+} и неэлектролитов (НЭ) (ацетон, формальдегид, HCOOH и CH_3COOH) от интенсивности перемешивания, разности осмотич. давлений по обе стороны Мб, разности конц-ий катионов и НЭ, набухаемости Мб и от природы электролита (Э). Целью исследования является выяснение условий осуществления непрерывного процесса деионизации смешанных р-ров Э и НЭ. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 40816. В. Анохин

54101. Об основных критериях равновесия ионообменных реакций в почвах. Поляков Ю. А., Тр. Почв. ин-та. АН СССР, 1956, **51**, 158—187

Приведены результаты эксперим. исследования равновесия обмена катионов K^+ и NH_4^+ на различных образцах почв, и произведена методами статистич. анализа проверка степени постоянства константы обмена *K*. Показано, что в глинистых и суглинистых почвах значения *K*, вычисленные при разных отношениях $[NH_4]/[K]$, весьма постоянны; в супесчаной же почве *K* гораздо менее устойчива. В. Анохин

54102. О природе почвенной кислотности. (Скорость реакции замещения в почвах и глине поглощенных ионов водорода ионами алюминия). Чернов В. А. В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 2-я комис. Химия почв. М., 1956, 107—116 (русск.); 117—124 (франц.)

См. также: Поверхностное натяжение: $GaCl_3$ 53838; CH_3COOH и ее хлорпроизводные 53935; расплавл. металлы, прибор 54823. Электрофорез: воспроизводимость 17298Бх; аминокислоты 17302Бх; применение в биохимии 17306Бх; прибор 54800, 54846. Хроматография, прибор 54841—54846. Элементарн. процессы при адсорбции кислорода на висмуте 53994. Ионный обмен на модифицированной целлюлозе 54654. Адсорбция на хлопке 55578, 55581.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

54103. О вычислении предельного напряжения сдвига дисперсных систем в опытах с коническим пластометром. Агранат Н. Н., Воларович М. П., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 3—8 (рез. англ.)

Измерение предельного напряжения сдвига (Θ) консистентных смазок шестью различными приборами дало хорошее совпадение. Однако Θ, рассчитанные при измерениях с конич. пластометром по приближенной ф-ле $\Theta = K/Ph^2$ (1), где $K = \mathrm{ctg}\alpha\cos^2\alpha/\pi$, P — полная сила давления, h — глубина погружения, 2α — угол раствора конуса, оказались в 1,5—2,5 раза выше величин, полученных другими методами. Полагая, что причиной расхождений является то, что при выводе ф-лы (1) учитывалось лишь напряжение, действующее вдоль поверхности конуса, и не учитывалось распространение деформаций в объеме вблизи конуса, авторы аналитически нашли, что $\Theta = f(P, h)$ имеет тот же вид, что и (1), но с другим значением *K*. Использование графич. метода вычисления *P* дало для конусов с $2\alpha = 30$, 45 и 60° *K*, близкие к значениям, найденным аналитически. При расчете Θ с учетом полученных *K* данные конич. пластометра совпадают с результатами измерений другими приборами. Б. Шахкельдян

54104. О влиянии ультразвука на электропроводность коллоидных растворов. Пракаш, Гхош (A note on the influence of ultrasonic waves on the conductivity of colloidal solutions. Prakash Satya, Ghosh Ashim Kumar), Kolloid.Z., 1957, **151**, № 1, 72—73 (англ.)

Облучение ультразвуком частотой 2 *Мгц* и мощностью 400 *вт* в течение 1 часа не изменяет электропроводности кол. р-ров гидроокисей Fe и Sn, ферроцианидов Fe(3+) и Cu(1), сульфидов Sb и As. Видимые изменения наблюдаются лишь для золя **1**, изменяющего окраску с коричневой на красную. По-видимому, ультразвук не вызывает обмена между кол. мицеллами и свободными ионами в р-ре. И. Слоним

54105. Влияние турбулентности на электрокинетические явления. Экспериментальное определение толщины диффузной части двойного слоя. Рютгерс, Смет, Мейер (Influence of turbulence upon electrokinetic phenomena. Experimental determination of the thickness of the diffuse part of the double layer. Rutgers A. J., Smet M. de, Myer G. de), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 393—396 (англ.)

Измерялся ток протекания *I* при пропускании 10^{-5}—10^{-3} *М* р-ров диизопропилсалицилата Zn (I) в бензоле с уд. проводимостью 0,5—2,6·10^{-12} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ с различной скоростью *v* через стеклянные капилляры с радиусом 0,44—1,8 *мм*. Кривые (*I*, *v*) вначале прямолинейны, но при наступлении турбулентности резко изгибаются кверху и делаются снова прямыми, но в несколько десятков раз большей величиной dI/dv, что по мнению авторов, объясняется уносом диффузной части двойного слоя турбулентностью. Вычисленные из этих кривых значения толщины диффузионного слоя σ при разных конц-иях I близки к значениям, вычисленным по Дебаю — Гюккелю. В опытах с очень чистой водой эффект не был обнаружен, по-видимому, вследствие очень малой величины σ. Н. Фукс

54106. К теории электроосмоса при переменном токе. VIII. Ласло (Zur Klärung der Wechselstromelektroosmose. VIII. László Z.), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 1, 52—54 (нем.)

Развитые в части VII (РЖХим, 1956, 61234) представления распространены на случай диафрагмы, отделяющей р-р от р-рителя. Принимается, что течение жидкости вызвано пондеромоторной силой, обусловленной возникающим в капиллярах градиентом диэлектрич. проницаемости ε, обладающим направленной по оси капилляров составляющей. Возникновение градиента ε вызвано наличием двойного диффузного слоя у стенок капилляров и изменением ε р-ра электролита при изменении его конц-ии. Резюме авторов

54107. Зависимость диффузии ионов натрия в анальциме от влагосодержания. Битти, Дайер (The diffusion of sodium ions in analcite as a function of

water content. Beattie I. R., Dyer A.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 1, 61—66 (англ.)

Измерена электропроводность λ частично обезвоженного анальцима (I) в функции т-ры и влагосодержания I. Показано, что результаты измерения скорости самодиффузии ионов Na в необезвоженном I с помощью ^{22}Na согласуются с данными по λ образцов I, содержащих > 25% исходной влаги. Приведены значения ΔH^*, ΔS^* и ΔG^* активации миграции ионов при 400° K (см. РЖХим, 1956, 567). Полученные результаты интерпретируются на основе представления о связи миграции ионов Na и водяных молекул в I.

Резюме авторов

54108. **Понятие активности в коллоидных растворах.** **Добри-Дюкло** (Sur la notion de l'activité dans les solutions colloidales. Dobry-Duclaux A.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 499—511 (франц.; рез. нем., англ.)

См. РЖХим, 1956, 12580.

54109. **Активность противоионов в концентрированных растворах полиэлектролитов.** **Черный** (The activity of the counter ion in concentrated polyelectrolyte solutions. Cerny Laurence C.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 1-2, 102—108 (англ.)

На основе измерений потенциала проточного K-амальгамного электрода в конц. р-рах *п*-полистиролсульфоната K (I) определены коэф. активности I γ_k. Излагается метод вычисления γ_k при допущении, что распределение конц-ии сегментов полиэлектролита может быть выражено гауссовой кривой в функции расстояния от центра молекулы. Измерения произведены с образцами полиэлектролита с мол. в. 1,78; 1,49 и $0{,}91 \cdot 10^6$. Приводится таблица полученных значений γ_k, из которых следует, что непосредственной зависимости между γ_k и размерами молекул не существует и, что величины γ_k близки к значениям степени диссоциации, найденным Уоллом (РЖХим, 1956, 22598). В. Анохин

54110. **Рассеяние света растворами полимыл.** **Синха, Медалья, Харрингтон** (Light scattering studies of poly-soap solutions. Sinha Sisir K., Medalia A. I., Harrington Dorothy P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 281—287 (англ.)

Для выяснения роли электрич. заряда при определении мол. веса мицелл методом рассеяния света было приготовлено полимерное мыло (ПМ) — калийная соль сополимера стирола и стирилундекановой к-ты (мол. отношение 1:1) со структурной единицей — CH_2—$CH(C_6H_5)$ — CH_2 — $CH(C_6H_4C_{10}H_{20}COOH)$. Мол. вес ($M$) исходной поликислоты (ПК), определенный светорассеянием в бутаноновом р-ре, равен 300 000. По светорассеянию измерены также M разных фракций и образцов ПМ при различных конц-иях поддерживающего электролита (KCl). В чисто водн. р-рах $M_{ПМ}$ в 2—5 раз меньше соответствующих $M_{ПК}$. При конц-иях KCl 0,01—0,1 M $M_{ПМ} \approx M_{ПК}$ (± 30%). При бо́льших конц-иях KCl $M_{ПМ} > M_{ПК}$, откуда сделан вывод, что определение M обычных мицелл также следует производить при конц-иях солей 0,01—0,1 M. С. Френкель

54111. **Об особенностях теплового расширения студней и растворов высокополимеров. 4. К вопросу об объемном эффекте застудневания.** **Нейман Р. Э.**, Коллоид. ж., 1956, 18, № 6, 731—734 (рез. англ.)

Критически рассмотрены работы ряда авторов, установивших наличие объемного эффекта при желатинизации (Ж) желатины и агара. Повторив опыты по Ж р-ров желатины дилатометрич. методом, автор показал, что медленно протекающее установление объема геля при переходе от одной т-ры к другой не связано с Ж, а представляет собой типично релаксационное явление. Релаксационная закономерность наблюдалась автором в многочисленных опытах с гелями различных конц-ий (часть 3, РЖХим, 1955, 20933). Сделан вывод, что в критикуемых работах температурная релаксация объема гелей ошибочно истолкована как доказательство существования объемного эффекта при Ж. Образование гелей ведет лишь к изменению мол. механизма температурной релаксации объема. М. Липец

54112. **О влиянии поверхностноактивных веществ на удельную вязкость растворов желатины.** **Леви С. М.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 1, 78—81 (рез. англ.)

Для проверки ранее предложенного (Дерягин Б. В. и др., Докл. АН СССР, 1951, 79, 283) ур-ния, описывающего изменение вязкости р-ров желатины (I) под влиянием адсорбции на ее молекулах поверхностноактивных в-в (ПАВ), $(1/c)\ln(\eta/\eta_0) = f(\Gamma)$ (где c — конц-ия р-ров, η_0 и η — значения их вязкости до и после введения ПАВ и Γ — адсорбция) рассчитана величина Γ по данным измерений поверхностного натяжения (σ) р-ров ПАВ — дисмульгана и алкилированных производных глицеридов алкенилянтарных к-т. Сопоставление изотерм адсорбции и кривых зависимости σ и η р-ров от конц-ии показывает, что резкое возрастание η происходит лишь после того, как в основном закончится адсорбция ПАВ на поверхности раздела р-р — воздух и ПАВ начинает далее адсорбироваться на молекулах I. Таким образом, эти результаты непосредственно подтверждают адсорбционный механизм влияния ПАВ на вязкость р-ров I и справедливость указанного ур-ния. А. Таубман

54113. **Капиллярные структуры в ионотропных гелях.** **Тиле, Халлих** (Kapillarstrukturen in ionotropen Gelen. Thiele Heinrich, Hallich Klaus), Kolloid-Z., 1957, 151, № 1, 1—12 (нем.)

При диффузии ионов M^{2+}, образующих труднорастворимые альгинаты, в золь альгината Na, в месте образования геля выделяется множество мелких капель, продолжающих двигаться с зоной гелеобразования. Получается гель альгината, пронизанный системой круглых равномерно распределенных параллельных капилляров (K), диаметр которых d растет в ряду Pb < Cu < Cd < Ba < Sr < Ca < Zn, Ni, Co от 8 до 350 μ. С ростом конц-ии золя d уменьшается и расстояние между K возрастает; с ростом pH d уменьшается. Капиллярные структуры получаются и в других полиэлектролитах, напр., в гликоляте целлюлозы, пектатах, и, по мнению авторов, служат моделями биологич. структур. И. Слоним

54114. **Усадка коллагеновых мембран.** **Бузаг, Сёньи, Сечи** (Über die Schrumpfung der Kollagenmembranen. Buzágh A., Szönyi J., Szécsi A.), Kolloid-Z., 1957, 151, № 1, 12—14 (нем.)

Испарением 0,5%-ного р-ра коллагена (I) получены мембраны (M) толщиной ~ 0,02 *мм* и измерена усадка в 40%-ном KJ выдержанных различное время M. Свежеприготовленные M растворяются в KJ. Со временем растворимость уменьшается и через 4—5 суток возникает способность к усадке в р-ре. Для M, состарившихся в течение 5—6 месяцев и более (наблюдения велись 9 лет), отмечается 25—30%-ная усадка, а затем, при небольшой нагрузке, растяжение на 11%. В искусств. M со временем появляются механич. свойства, характерные для природных волокон I, что свидетельствует о регенерации исходной структуры. И. С.

54115. **Движение частиц в стагограммах и наведенных стагограммах.** **Соле** (Untersuchung über die Bewegung der Teilchen im Stagogramm und Influenzstagogramm. Solé Alphons), Kolloid-Z., 1957, 151, № 1, 55—62 (нем.)

Изучено движение частиц в простых и наведенных стагограммах (РЖХим, 1956, 15799) и на основании полученных данных объяснены некоторые особенности стагограмм. Н. Ф.

54116. Поверхностная диффузия и тепловая транспирация в узких трубках и порах. Хилл (Surface diffusion and thermal transpiration in fine tubes and pores. Hill Terrell L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 730—735 (англ.)

Пользуясь простыми моделями подвижной и локализованной адсорбции, автор рассматривает роль поверхностного переноса (ПП) при течении разреженных газов через узкие трубки или поры. Показано, что при радиусе трубок порядка 10^{-6} *см* ПП сравнивается с переносом через газовую фазу. Из теории следует, что в отсутствие температурного градиента ПП слабо влияет на величину градиента давления Г в трубках, однако при наличии температурного градиента ПП приводит к значительному возрастанию Г. Резюме авторов

54117. Образование пленок из дисперсий полимеров. Браун (Formation of films from polymer dispersions. Brown George L.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 102, 423—434 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрение условий взаимодействия капелек эмульсий в процессах эмульсионной полимеризации и роли действующих при этом сил позволяет заключить, что возможность коалесценции и образования сплошной пленки возникает при существовании следующего неравенства: $F_1 + F_2 + F_3 + F_4 > F_5 + F_6$, в котором первые четыре члена (силы, характеризующие соответственно влияние кривизны поверхности сферич. частиц, капиллярного давления, вызванного наличием в системе воды, ван-дер-ваальсовых сил притяжения и силы тяжести) благоприятствуют этому процессу, последние же два (силы, вызываемые сопротивляемостью частиц деформированию и их отталкиванием вследствие наличия зарядов), наоборот, затрудняют его. Особенно существенно учитывать влияние силы F_2. Расчеты показывают, что $F_2 = 12{,}9(\sigma/r)A$ и $F_5 = 0{,}37GA$ (σ — поверхностное натяжение, r — расстояние между центрами двух соприкасающихся частиц, G — модуль сдвига полимера и A — площадь контакта частиц), и так как необходимым условием образования пленки является неравенство $F_2 > F_5$, то его можно заменить эквивалентным выражением $G < 35\sigma/r$. Указанные представления находятся в хорошем качеств. согласии с опытными данными по образованию пленок из эмульсий полимеров. А. Таубман

54118. О скорости седиментации порошков в жидкостях. Вольф (Über die Geschwindigkeit der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten. Wolff Robert), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 1, 71—80 (нем.)

Изучено оседание порошков (П) ряда неорганич. солей и окислов в жидкостях (Ж). В неполярных Ж при седиментации П сверху остается слой чистой Ж. В полярных Ж в некоторых случаях (порошок $PbCrO_4$ в *н*-алифатич. спиртах $C_2 - C_8$; KCl и NaCl в метилацетате) образуется слой осадка, над которым Ж остается мутной. Показано, что зависимость между седиментационным объемом (СО) и временем оседания выражается ур-нием гиперболы, эксцентриситет которой для полярных Ж больше, чем для неполярных. Конечный СО V не зависит от объема Ж (при том же кол-ве П), растет с увеличением кол-ва П и уменьшается при прибавлении «седиментактивных» в-в, напр. олеиновой к-ты. Увеличение размера частиц и т-ры в одних случаях увеличивает, а в других — уменьшает V. Скорость оседания можно характеризовать временем $t_{1/2}$, в течение которого СО достигает половины своего конечного значения. $t_{1/2}$ растет с увеличением кол-ва П и конц-ии «седиментактивных» в-в и уменьшается с ростом объема Ж, размера частиц и т-ры. И. Слоним

54119. Реологические свойства суспензии из прокаленных частиц кремнезема в этиленгликоле. Хирата, Хасидзумэ (熱處理微粒子ケイ酸—エチレングリコール懸濁液の流動的性質. 平田好顯, 橋詰源藏), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr.Chem. Sec., 1956, **59**, № 10, 1225—1226 (японск.)

Вязкость указанной в заголовке суспензии сперва повышается по мере роста т-ры термич. обработки, достигает максимума при $t = 400°$ и снова убывает. М. Б.

54120. Теоретические основы минерализации пузырьков воздуха в процессе флотации. Барцицкий, Барцицкая, Ваксмудский (Teoretyczne podstawy mineralizacji pecherzyków powietrza w procesie flotacji. Barcicki J., Barcicka A., Waksmundzki A.), Przem. chem., 1955, **11**, № 2, 72—78 (польск.)

Обзор физ.-хим. основ теории флотационного процесса. Библ. 17 назв. С. Ясюкевич

54121. Турбулентное рассеяние динамических частиц. Лю Ви-чжэн (Turbulent dispersion of dynamic particles. Liu Vi-Cheng), J. Meteorol., 1956, **13**, № 4, 399—405 (англ.)

Методом обобщенного гармонич. анализа рассмотрена одномерная задача о турбулентном рассеянии в установившемся, однородном и изотропном турбулентном потоке частиц, инерция которых такова, что их движение не совпадает с пульсациями среды. Обсужден вопрос об учете влияния броуновского движения частиц. Дан пример вычисления рассеяния при заданном спектре турбулентности; кратко рассмотрены перспективы использования полученных результатов для решения практич. задач (турбулентная коагуляция, инерционное оседание частиц и др.). В. Дунский

54122. О вероятности разрыва пленок пены из растворов изоамилового спирта. Шелудко (Über die Zerreißwahrscheinlichkeit von Schaumfilmen aus Isoamylalkohollösungen. Scheludko A.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 220—222 (нем.)

Автор принимает, что разрыв пленок пены происходит вследствие термич. колебаний их толщины. Когда благодаря колебаниям, вероятность которых описывается ур-нием типа Больцмана, в каком-то участке пленки ее толщина уменьшится почти до нуля, происходит разрушение. Для вероятности разрыва получено ур-ние $W_{(h)} = B\exp(-ah^2)$ (1), где h — толщина пленки, B и a — постоянные. Экспериментально изучено разрушение пленок 0,01—0,04 *M* водн. р-ров изоамилового спирта, содержащих 0,1 *M* KCl. h определяли по электрич. сопротивлению пленок. Статистич. обработка результатов большего числа измерений подтверждает ур-ние (1), величина a порядка 10^6 и уменьшается с увеличением конц-ии спирта. И. Слоним

54123. Общий метод получения аэрозолей сжиганием целлюлозы. Луазлёр, Катино (Méthode générale de préparation des aérosols par combustion de la cellulose. Loiseleur Jean, Catinot Liliane), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1039—1040 (франц.)

Описан метод получения аэрозолей из органич. красителей, заключающийся в сжигании табака, пропитанного спирт. р-ром красителя и высушенного. Н. Фукс

54124. Исследования в области аэрозолей. V. Скорость убывания весовой концентрации тумана из водного раствора хлорида аммония. Фудзитани (Aerosoles. V. The rate of the decrease of weight concentration of the fog of an aqueons solution of ammonium chloride. Fujitani Yoshiyasu), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 661—664 (японск.)

Изучена скорость убывания весовой конц-ии тумана NH_4Cl как мера устойчивости тумана. Пары метанола и уксусной к-ты стабилизуют туман, пары воды и CS_2 способствуют коагуляции. Часть IV см. J. Chem. Soc. Japan. Rne, Chem. Sec., 1952, 73, 817.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 5, 2444. T. Katsura

См. также: Кристаллизация жидкости в гелях 53908.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

54125. **Металлы высокой чистоты. Кемпбелл** (Hochgereinigte Metalle. Campbell Ivor E.), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 1, 12—15 (нем.)

Обзорная статья. В. Ш.

54126. **Изучение экстракции полония растворителями. Багналл, Робертсон** (Solvent extraction studies with polonium. Bagnall K. W., Robertson D. S.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 509—512 (англ.)

С применением $PoCl_4$ без носителя измерен коэф. распределения Po между водн. кислым р-ром и р-рами дитизона (DzH) и трибутилфосфата (TBP) в органич. р-рителях. При экстракции р-ра $PoCl_4$ в 0,05—1 н. HCl р-ром DzH в органич. фазе образуется комплекс состава, по-видимому, $PoODz_2$. В хлороформном р-ре комплекс окрашен в ярко-красный цвет и может быть получен в виде красного твердого в-ва при взбалтывании гидроокиси Po с щел. р-ром DzH. При конц-ии к-ты в водн. фазе $< 0,05$ н. процесс осложняется гидролизом $PoCl_4$. С TBP образуется желтый комплекс $PoCl_4 \cdot 2TBP$, с константой образования в р-ре в декалине $\sim 0,04$ при 22°. И. Слоним

54127. **Об очистке железа и определении его температур превращения. Буланже** (Contribution à l'étude de la purification du fer et à la détermination de ses points de transformation. Boulanger Christina-J.), Rev. métallurgie, 1956, 53, № 4, 311—319 (франц.)

Показано, что обработкой железа в вакууме при 1400—1500° можно произвести очистку железа от большинства примесей металлоидов. Для образцов спектрально чистого железа, очищ. в вакууме, найдены следующие т-ры превращения: т-ра Кюри 769°, т-ра перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ 911°, т-ра перехода $\gamma \rightarrow \delta$ 1392°, т. пл. 1536°. Из резюме авторов

54128. **О «фиолетовом фтористом водороде». Зель, Зауэр** (Über «violetten Fluorwasserstoff». Seel F., Sauer H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 4, 135 (нем.)

Р-ры NOF, N_2O_3 или KNO_2 в безводн. HF содержат $NO^+F(HF)_n^-$, превращающийся при присоединении NO в фиолетовый $N_2O_2^+F(HF)^-$ (I). Простейший способ получения I заключается в введении смеси NO_2 с избытком NO в HF. I является аналогом «синей серной к-ты», образующейся иногда при камерном процессе произ-ва H_2SO_4. И. Рысс

54129. **Новый метод получения нитритов натрия и кальция. Рей, Огг** (A new method for the preparation of sodium and calcium nitrites. Ray James D., Ogg Richard A., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 265—266 (англ.)

При нагревании смеси $NaNO_3$ и $Na_2Fe_2O_4$ в атмосфере NO образуется $NaNO_2$ по ур-нию $NaNO_3 + Na_2Fe_2O_4 + 2NO = 3NaNO_2 + Fe_2O_3$. Р-цию ведут 48 час. при 400° и 72 часа при 360°, поддерживая давление NO равным 760±200 *мм* рт. ст., а затем экстрагируют $NaNO_2$ безводн. CH_3OH. Полученный препарат содержит > 99,9% $NaNO_2$; выход, считая по нитрату, 99,8%. В тех же условиях при 275° из $Ca(NO_3)_2$ и $CaFe_2O_4$ в атмосфере NO получается $Ca(NO_2)_2$. Для получения KNO_2 метод непригоден. И. Слоним

54130. **Получение двойного окисла стронция и иридия Sr_2IrO_4. Рандалл, Кац, Уорд** (The preparation of a strontium-iridium oxide Sr_2IrO_4. Randall John J., Jr, Katz Lewis, Ward Roland), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 266—267 (англ.)

Sr_2IrO_4 (I) получен из смеси порошка Ir и SrO (или $SrCO_3$, $Sr(OH)_2$, $Sr(NO_3)_2$) нагреванием ее в течение 15 мин. при 1200° в воздухе; после растирания смеси она повторно нагревается в тех же условиях. I кристаллизуется в тетрагон. сингонии, *a* 3,89, *c* 12,92 А, $z = 2$, ρ (рент.) 7,44, ρ 7,45. I изоструктурен K_2NiF_4 (Balz D., Pieth K., Z. Elektrochem., 1951, 59, 545). I является стехиометрич. соединением и образуется при избытке SrO, улетучивающегося при 1200° и при избытке Ir. Попытки получения соединения типа перовскита не привели к успеху. И. Рысс

54131. **О получ нии диборана. Кестер, Циглер** (Über die Herstellung von Diboran Köster R., Ziegler K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 3, 94—95 (нем.)

Чистый B_2H_6 (I) получается из N-триалкилборазанов по р-ции $H_3B \cdot NR_3 + BF_3 = 0,5\ I + F_3B \cdot NR_3$ (II), где R — алкил. Так как II превращается действием AlR_3 в нужную для гидрирования смесь BR_3 и NR_3, а AlR_3 могут быть получены из Al, олефина (напр., C_2H_4) и H_2 (РЖХим, 1956, 19302), то брутто-ур-ние получения I: $Al + 4,5H_2 + 3C_2H_4 + BF_3 = AlF_3 + 3C_2H_6 + 0,5\ I$. Второй путь получения I описан ур-ниями: $Al + 1,5H_2 + 3C_2H_4 = Al(C_2H_5)_3$ (III); $III + B(OR)_3 \rightarrow B(C_2H_5)_3 + Al(OR)_3$; $B(C_2H_5)_3 + N(C_2H_5)_3 + 3H_2 = H_3B \cdot N(C_2H_5)_3$ (IV) $+ 3C_2H_6$; $IV + 0,75NaOC_6H_5 = 0,75NaBH_4 + 0,25B(OC_6H_5)_3 + N(C_2H_5)$; $0,75NaBH_4 + 0,25BF_3 \rightarrow 0,5\ I + 0,75NaF$. И. Рысс

54132. **О полиморфизме двуокиси титана. Глемзер, Шварцман** (Zur Polymorphie des Titandioxyds. Glemser O., Schwarzmann E.), Angew. Chem., 1956, 68, № 24, 791 (нем.)

Синтетический брукит в смеси с анатазом (1 : 3) получен гидролизом тетраэтилового или тетрабутилового эфира титановой к-ты при 100° и атмосферном давлении. Для получения более кристаллич. осадка препарат выдерживался несколько недель при 500°. При 600° смесь анатаз-брукит частично превращается в рутил. Наличие брукита установлено рентгенографически. Е. Шугам

54133. **Получение германа. Пайпер, Вильсон** (The preparation of germane. Piper T. S., Wilson M. Kent), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 1, 22—23 (англ.)

Растворяют GeO в 1 *M* HBr и при охлаждении льдом и давл. 100—200 *мм* рт. ст. приливают водн. р-р $NaBH_4$. Образующийся GeH_4 собирают в охлаждаемой жидким азотом ловушке. Выход GeH_4 60—75%, остальной Ge восстанавливается до металла. В газообразном продукте восстановления содержится 0,6% дигермана; после фракционированной перегонки получается, судя по ИК-спектру, весьма чистый GeH_4. Для получения PbH_4 метод непригоден. И. Слоним

54134. **Дополнительные замечания о гидратах тетрафторида тория. Д'Ай, Бут** (Further remarks on the hydrates of thorium tetrafluoride. D'Eye R. W. M., Booth G. W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 1, 13—21 (англ.)

Введение незначительного избытка 40%-ной HF в р-р соли Th приводит к осаждению $ThF_4 \cdot (2,5-3.0)H_2O$ (I), превращающегося за 48 час. в $ThF_4 \cdot (0,5-2.0) \cdot H_2O$ (II). При нагревании в вакууме соединение I (при 100°) и II (при 250°) превращаются в $ThF_4 \cdot 0,25\ H_2O$ (III). При нагревании III в вакууме при 300° образуются монокл. ThF_4 (IV) или высокодисперсный ThF_4 (V), адсорбирующий 0,1—0,2 моля H_2O. При кипячении IV и V в воде в течение 18 час. образуется $ThF_4 \cdot 0,35\ H_2O$ (VI), а в течение 48 час. $ThF_4 \cdot 0,88\ H_2O$ (VII). При нагревании в вакууме наблюдены превращения $V \xrightarrow{400°} IV$; $VI \xrightarrow{200°} IV$; $VII \xrightarrow{150°}$ вторая фаза $ThF_4 \cdot 0,35H_2O$ (VIII) $\xrightarrow{250°} V$.

Обезвоживание **VI**, **VII** и **VIII** изучено термогравиметрически. Ромбич. элементарная ячейка **VII** имеет параметры a 7,98 ± 0,01, b 13,69 ± 0,05, c 7,39 ± 0,01 kX, $z = 8$. Фаза **VIII**, по-видимому, псевдогексагональна. См. также РЖХим, 1956, 35601. И. Рысс

54135. **Третичные фосфид и арсенид ванадия со степенью окисления 5. Юца, Упхофф** (Ein ternäres Phosphid bzw. Arsenid des Vanadins der Oxydationsstufe 5. Juza R., Uphoff W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 3, 96 (нем.)

При взаимодействии Li_3P, V и P при 800° образуется Li_7VP_4; из Li_3As в этих же условиях получается Li_7VAs_4. Li_7VP_4 и Li_7VAs_4 являются солеобразными соединениями, способными гидролизоваться. Рентгенограммы соответствуют решетке типа CaF_2 с параметрами a соответственно 5,97₅ и 6,15₀kX. Ионы Li и V статистически распределены на местах F в CaF_2 и находятся в тетраэдрич. местах решеток P или As. И. Слоним

54136. **Синтез U_3O_8 из окислов урана UO_2 и UO_3. Толмачев Ю. М.**, Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, 7, 87—91

При нагревании в вакууме смеси порошков UO_2 и UO_3, взятых в отношении 1 : 2, образуется U_3O_8. Установлено, что образование U_3O_8 представляет собой чистую р-цию в твердой фазе. При 423, 463, 526, 568, 613° K за 24 часа образуются соответственно 1,1; 8,5; 31,4; 57,0 и 88,0% U_3O_8; рассчитанная константа скорости р-ции k' равна соответственно $8{,}5 \cdot 10^{-9}$, $5{,}96 \cdot 10^{-7}$, $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}4 \cdot 10^{-4}$. По наклону прямой $\lg k' - \lg(1/T)$ определена теплота активации, равная 16,7±2 *ккал/моль* U_3O_8. И. Слоним

54137. **Новые методы получения борогидридов металлов. Кёстер** (Neue Herstellungsmethoden für Metallborhydride. Köster R.), Angew. Chem., 1957, 69, № 3, 94 (нем.)

При действии N-триалкилборазанов на взвеси мелкоизмельченных гидридов металлов MH_n ($n = 1$ или 2) в подходящих р-рителях (углеводородах или простых эфирах) при т-рах > 100° протекают р-ции: $n\, H_3BNH_3 + MH_n = M(BH_4)_n + n\, NR_3$. Вместо MH_n могут быть использованы алкоголяты, алкилы и арилы металлов: $4n\, H_3BNH_3 + 3MX_n = 3M(BH_4)_n + 4n\, NR_3 + n\, BX_3$, где X = OR или R; R — алкил или арил. BX_3 отделяются от $M(BH_4)_n$ перегонкой или экстрагированием. Этими способами получены чистые борогидриды Li, Na, K, Mg, Ca. И. Рысс

54138. **Смешанные соли: $Pb(ClO_2)F$; $Pb(HCO_2)(ClO_2)$; $Hg_2(HCO_2)(ClO_2)$. Леви, Кастеллани-Бизи** (Sali misti: $Pb(ClO_2)F$; $Pb(HCO_2)(ClO_2)$; $Hg_2(HCO_2)$-(ClO_2). Levi Giorgio Renato, Castellani Bisi Carla), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 1, 3—6 (итал.)

Продолжено исследование псевдогалогенидного характера группы ClO_2 в комплексах (Levi G. R., Peyronel G., Rend. Accad. Lincei, 1935, (6), 21, 381). Синтезированы $Pb(ClO_2)F$ (**I**), $Pb(HCO_2)(ClO_2)$ (**II**) и $Hg_2(HCO_2)$-(ClO_2) (**III**). Желтые кристаллы **I** выделяются при смешении эквимолярных р-ров $Pb(NO_3)_2$, $NaClO_2$ (**IV**) и NaF. Увеличение конц-ии одного из компонентов в 2 раза не приводит к изменению состава **I**. Рентгенографически установлена кристаллографич. однородность **I**. Соли **II** и **III** неустойчивы и могут быть получены только при обработке на холоду свежеприготовленных формиатов соответствующих металлов 50%-ным избытком **IV**. Попытки получить $Pb(ClO_2)J$ и $Hg(HCO_2)(ClO_2)$ не привели к успеху из-за быстрого внутреннего диспропорционирования указанных соединений. $Pb(N_3)_2$ и $PbCO_3$ не реагируют с **IV**, по-видимому, в связи с их малой растворимостью. При попытках синтеза $Pb(CNO(ClO_2)$ были получены в-ва переменного состава, зависящего от соотношения конц-ий солей, использованных при синтезе. Окисление CN− и CNS− хлоритами исключает возможность синтеза соответствующих смешанных солей. Б. Каплан

54139. **О гидрировании галогенидов элементов главной подгруппы V группы периодической системы. I. О существовании PH_5. II. О существовании SbH_5. III. О существовании метилированного гидрида пятивалентной сурьмы SbR_nH_{5-n}. IV. О существовании фенилированного гидрида пятивалентного мышьяка $AsPh_nH_{5-n}$. V. О существовании фенилированного гидрида пятивалентной сурьмы $SbPh_nH_{5-n}$. VI. О существовании фенилированного гидрида пятивалентного висмута $BiPh_nH_{5-n}$. Виберг, Мёдритцер** (Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe. I. Zur Frage der Existenz eines Phosphor (V)-wasserstoffs PH_5. II. Zur Frage Existenz eines Antimon (V)-wasserstoffs SbH_5. III. Zur Frage der Existenz methylierter Antimon (V)-wasserstoffe SbR_nH_{5-n}. IV. Zur Frage der Existenz phenylierter Arsen (V)-wasserstoffe $AsPh_nH_{5-n}$. V. Zur Frage der Existenz phenylierter Antimon (V)-wasserstoffe $SbPh_nH_{5-n}$. VI. Zur Frage der Existenz phenylierter Wismut (V)-wasserstoffe $BiPh_nH_{5-n}$. Wiberg Egon, Mödritzer Kurt), Z. Naturforsch., 1956, 11б, № 12, 747—748; 748—750; 750—751; 751—753; 753—755; 755—756 (нем.)

I. **При медленном нагревании смеси твердого PCl_5 и $LiBH_4$ (I)** (мол. отношение (МО) $PCl_5 : I = 1 : 6$) в эфирном р-ре, охлажденном до т-ры жидкого азота, при −80° наблюдается мгновенная сопровождающаяся сильным выделением газа р-ция. Дальнейшее нагревание до −50° не сопровождается выделением газа, но приводит к образованию желтого продукта с запахом фосфина. Анализ выделившегося газа и конечного продукта р-ции дает основание предположить, что исследованный процесс протекает в 2 стадии: $PCl_5 + 5\,I \rightarrow PH_5 + 5\,BH_3 + 5\,LiCl$ и $PH_5 \rightarrow PH_3 + H_2$, что соответствует суммарной р-ции $PCl_5 + 5\,I \rightarrow PH_3 + H_2 + 5\,BH_3 + 5\,LiCl$ (1). Аналогичные результаты получены при р-ции PCl_5 и $LiAlH_4$ (II) (МО ~ 1 : 2). Однако в этом случае выделение H_2 наблюдается при −100°, и суммарная р-ция процесса может быть представлена ур-нием $PCl_5 + x\,II \rightarrow PH_3 + H_2 + x\,AlH_{3-y}Cl_y + x\,LiCl$ (где $xy + x = 5$) (2), отличающимся от ур-ния (1) тем, что при $x < 5$ гидрирующим агентом в $LiH \cdot AlH_3$ является не только LiH, но и AlH_3, и где PH_3 и H_2 являются также продуктами разложения PH_5, образующегося в промежуточной стадии процесса.

II. Исследование, проведенное аналогично описанной выше р-ции между $SbCl_5$ и **I** или **II**, показало, что и в этом случае процесс протекает в соответствии с ур-ниями (1) и (2) для PCl_5. Анализ продуктов р-ции позволяет сделать вывод, что образование SbH_5 можно ожидать при р-ции с **I** при −80°, а с **II** до −120°. Попытка стабилизировать образующийся SbH_5 в виде $LiSbH_6$ введением в р-цию в качестве гидрирующего агента LiH не привела к успеху: из-за низкой реакционной способности LiH р-ция заметно протекает при 0°, причем наблюдается лишь выделение SbH_3 и H_2.

III. При медленном нагревании охлажденного до т-ры жидкого азота эфирного р-ра смеси $Sb(CH_3)_3Br_2$ с **I** (МО $Sb(CH_3)_3Br_2 : I$ 1 : 4) при −55° наблюдается спонтанно протекающая р-ция, сопровождающаяся сильным выделением газа. Анализ продуктов р-ции при различных стадиях процесса (при −55°, −50° и комнатной т-ре) показывает, что суммарный процесс протекает по ур-нию $Sb(CH_3)_3Br_2 + 2\,I \rightarrow Sb(CH_3)_3 +$

$+ H_2 + 2\,BH_3 + 2\,LiBr$, где $Sb(CH_3)_3$ и H_2 являются продуктами разложения неустойчивого $Sb(CH_3)_3H_2$. При р-ции между $Sb(CH_3)_3Br_2$ и **II** (МО ∼ **1** : 2) выделение H_2 наблюдается при −95 и от −80 до −75°. Замена эфира тетрагидрофураном не изменяет течения процесса. При р-ции между $Sb(CH_3)_4J$ и **II** (мол. отношение ∼ 1 : 6) выделение H_2 начинается при −75°; из-за низкой реакционной способности $Sb(CH_3)_4J$ р-ция длится 12 час. и заканчивается при комнатной т-ре. Анализ продуктов р-ции на различных стадиях процесса и конечного продукта при комнатной т-ре показывает, что процесс протекает по ур-нию $Sb(CH_3)_4J + {}$ $+ II \rightarrow Sb(CH_3)_3 + {}^1/_2\,H_2 + {}^1/_2\,(CH_3)_2 + AlH_3 + LiJ$, где $Sb(CH_3)_3$, H_2 и $(CH_3)_2$ являются продуктами разложения $Sb(CH_3)_4H$.

IV. При исследовании р-ции между $As(C_6H_5)Cl_4$ и **I** (МО ∼ 1 : 5) выделение H_2 наблюдается вблизи −60°. Из анализа продуктов р-ции на различных стадиях процесса (при −60 и −50°) и конечного продукта (бесцветная прозрачная жидкость с т. пл. от −47 до −46°) при комнатной т-ре сделан вывод, что суммарный процесс может быть представлен ур-нием $As(C_6H_5)Cl_4 + 4\,I \rightarrow As(C_6H_5)H_2 + H_2 + 4\,BH_3 + 4\,LiCl$, где $As(C_6H_5)H_2$ и H_2 являются продуктами разложения неустойчивого $As(C_6H_5)H_4$. Аналогично протекает р-ция с **II** (т-ра выделения H_2 −85°). При гидрировании $As(C_6H_5)_2Cl_3$ **I** или **II** (Мо соответственно ∼ **1 : 7** и ∼ 1 : 2) вместо ожидаемого $As(C_6H_5)_2H_3$ образуются продукты его разложения: $As(C_6H_5)_2H$ (бесцветная жидкость с т. пл. −17°) и H_2. Т-ра выделения H_2 в случае **I** −70°, для **II** −95°. Гидрирование $As(C_6H_5)_3Cl_2$ **I** (при −80°) и **II** (при −95°) дает вместо ожидаемого $As(C_6H_5)_3H_2$ продукты его разложения: $As(C_6H_5)_3$ и H_2. Гидрирование $As(C_6H_5)_4Br$ **I** (−60°) и **II** (−70°) из-за низкой реакционной способности $As(C_6H_5)_4Br$ протекает очень медленно.

V. При медленном нагревании замороженного (жидкий азот) эфирного р-ра $Sb(C_6H_5)Cl_4$ в виде комплексной соли $Sb(C_6H_5)Cl_4 \cdot N(CH_3)_4Cl$ и **I** (Мо ∼ 1 : 8) при −50° наблюдается выделение H_2 и выпадение белого осадка. Дальнейшее повышение т-ры до комнатной приводит к образованию бесцветной прозрачной жидкости (т. пл. от −40 до −38°) состава $C_6H_5SbH_2$. Аналогично протекает р-ция при гидрировании **II** (т-ра выделения H_2 −90°). При гидрировании $Sb(C_6H_5)_2Cl_3$ (в смеси равных объемов $CHCl_3 +$ $+ CH_2Cl_2 + (C_2H_5)_2O$) избытком **I** (МО ∼ **1 : 5**) выделение H_2 наблюдается при −60°, одновременно выпадает осадок LiCl. При быстром нагревании оставшегося продукта (после отгонки при −50° р-рителей, H_2 и BH_3) до 120—130° дистиллируется бесцветная прозрачная жидкость с т. пл. от −3 до −2° состава $(C_6H_5)_2SbH$. Аналогично протекает р-ция гидрирования $Sb(C_6H_5)_2Cl_3$ **II** (МО 1 : 4, т-ра выделения H −90°). При р-ции между $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$ и **I** (МО ∼ 1 : 5) сильное выделение H_2 наблюдается при −65°; вместо ожидаемого $Sb(C_6H_5)_3H_2$ образуются продукты его разложения: $Sb(C_6H_5)_3$ и H_2. В случае **II** выделение H_2 наблюдается при −90°. Гидрирование $Sb(C_6H_5)_4Br$ **I** (при −65°) или **II** (при −75°) протекает очень медленно и заканчивается при комнатной т-ре с образованием $Sb(C_6H_5)_3$, H_2 и $(C_6H_5)_2$, являющихся продуктами разложения $Sb(C_6H_5)_4H$. При этом образование $Sb(C_6H_5)_3$ объясняется р-цией: $(C_6H_5)_4SbH + HSb(C_6H_5)_4 \xrightarrow{-H_2} (C_6H_5)_4Sb -$ $- Sb(C_6H_5)_4 \xrightarrow{-(C_6H_5)_2} (C_6H_5)_3Sb + Sb(C_6H_5)_3$. Такое объяснение находится в соответствии с наблюдаемым при разложении $Sb(CH_3)_3H_2$ (см. сообщение III) двухступенчатым выделением H_2: при −95 и −75°. Следовательно, в последнем случае образование $Sb(CH_3)_3$ может быть объяснено следующим образом: $(CH_3)_3$-$HSbH + HSbH(CH_3)_3 \xrightarrow[-95^\circ]{-H_2} (CH_3)_3HSb - SbH(CH_3)_3 \xrightarrow[-75^\circ]{-H_2}$ $(CH_3)_3Sb + Sb(CH_3)_3$.

VI. Анализ продуктов р-ции между $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ и **I** (МО ∼ 1 : 4, т-ра выделения H_2 −60°) показывает, что процесс протекает так же, как и в случае $As(C_6H_5)_3Cl_2$ и $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$. Однако изолировать $Bi(C_6H_5)_3$ не удается, так как при отгонке эфира и BH_3 и нагревании до комнатной т-ры наблюдается повторное выделение H_2, сопровождающееся почернением реакционной массы. Очевидно, $Bi(C_6H_5)_3$ подвергается дальнейшему гидрированию непрореагировавшим $LiBH_4$ до BiH_3, который разлагается на Bi и H_2. Аналогично протекает р-ция с **II** (т-ра выделения H_2 ∼ −95°). М. Полтева

54140. Получение, свойства и возможности использования ферритов. Хек (Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Ferrite. Heck Carl), Elektrotechn. Z., 1957, **A78**, № 4, 166—168 (нем.)

Обзор. Библ. 32 назв. В. Ш.

54141. О тионитрозильных соединениях металлов. VII. Дитионитрозилодигалогенокупроаты. Флук, Гёринг (Über Metall-thionitrosyl-Verbindungen. VII. Di-thionitrosyl-di-halogeno-cuprate. Fluck Ekkehard, Goehring Margot), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 12, 756 (нем.)

При нагревании до 150° р-ра $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и S_4N_4 в диметилформамиде образуется красный р-р соединения состава $Cu(SN)_2Cl_2$ (**I**), которое может быть осаждено абс. бензолом и очищено растворением в ацетоне и осаждением бензолом. Аналогичным путем из $CuBr_2$ и S_4N_4 получают $Cu(SN)_2Br_2$ (**II**). **I** и **II** — темно-фиолетовые кристаллы, хорошо растворимые в ацетоне с красным окрашиванием. Без доступа влаги устойчивы, в присутствии воды быстро гидролизуются. Для **I** и **II** предложена плоская структура $(X)_2Cu \leftarrow S{=}N{-}S{=}N$ (с замыканием кольца от N к Cu). Часть VI, РЖХим, 1957, 44299. И. Слоним

54142. О способности гистидина и его производных к комплексообразованию. Фотаки, Шёйфеле, Фаллаб, Эрленмейер (Zum Komplexbildungsvermögen von Histidin und Histidinderivaten. Photaki Iphigenia, Schäufele D., Fallab S., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 187—190 (нем.; рез. англ.)

Колориметрическим методом сравнивалась способность гистидина (**I**) и его производных связывать Cu^{2+} при определенных стандартных условиях. Эта способность последовательно возрастает от **I** к гистидинамиду, к метиловому эфиру **I** и к гистидилгистидину; у гистидилглицина она почти такая же, как у **I**, а у ацетилгистидина она едва обнаружима. Тем же методом исследовалась способность связывать ионы Cu^{2+} глицина (**II**), фенилаланина (**III**) и их производных. Она гораздо меньше, чем у **I** и его производных, и убывает в последовательности: **II** > глицилглицин > > **III** > амид > **III** > глицилглицинамид. Обсужден вопрос о причине увеличения содержания Cu^{2+} в плазме при некоторых заболеваниях организмов. Подробно описаны все стадии синтеза гистидилглицина. Л. Волштейн

54143. О внутрикомплексных соединениях алюминона с металлами. Канэнива (Aluminonの錯鹽について. 金庭延慶), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. **Pharmacy** Kanazawa Univ., 1956, **6**, № 44—47 (японск.; рез. англ.)

Спектрофотометрически в р-рах с различными pH исследованы комплексы алюминона (**I**) с Cu^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+}. Спектры поглощения комплексов имеют максимумы при pH 2,5—8,0 для Fe^{3+}, при pH 4,5—5,5

для Al^{3+} и при pH 5 для Cu^{2+}. Молярные отношения в комплексах составляют: Cu : I = 2 : 1, Al : I = 1 : 1, Fe : I = 1 : 2. В. Штерн

54144. Комплексы цинка с гистидином и гистидинамидом. Вейтцель, Шнейдер, Фрецдорф, Хейке (Zink-Komplexe von Histidin und Histidinamid. Weitzel Günther, Schneider Friedhelm, Fretzdorff Anna-Maria, Heyke Hans-Eberhard), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1957, **307**, № 1, 14—22 (нем.; рез. англ.)

Исходя из *dl*- или *l*-гистидина (I) и солей Zn синтезированы кристаллич. внутрикомплексные соли $Zn(d,l\text{-His})_2 \cdot 5H_2O$ (II) и $Zn(l\text{-His})_2 \cdot 2H_2O$ (III), где His — отрицательные ионы I. Растворимость II и III в воде равна соответственно 0,1 и 3,6% (20°). В противоположность разлагающимся водой аналогичным по составу солям других аминокислот (со связями $Zn \cdot NH_2$ и Zn—OOC) II и III не гидролизуются (II перекристаллизовывается из кипящей воды). Устойчивость II и III объяснена наличием связей Zn с имидазольным кольцом; возможна координационная связь $Zn \leftarrow N \leqslant$ (*а*) с «пиридиновым» азотом или гетерополярная связь Zn—N < (*б*) с «пиррольным» азотом (Zn замещает H в HN <). Принимая в II и III координационное число Zn равным 4 и считая His бидентатным аддендом, авторы рассматривают 3 возможных варианта связей: 1) $Zn \leftarrow NH_2$ и *а;* 2) $Zn \leftarrow NH_2$ и *б*; 3) *а* и *б*. Возможность связи Zn—OOC отбрасывается, так как гистидинамид (Hisam) образует аналогичную II соль $Zn(dl\text{-Hisam})$ (IV) (аморфная, нерастворимая в воде). Изучение ИК-спектров **I—IV** не привело к решению вопроса о местах связи в **II—IV.** Синтезированы аморфные, нерастворимые в воде *l*-His—Zn—OH; *d*-His—Zn—OH; *l*-His—Zn—X (X — кислотные остатки масляной и капроновой к-т), а также хорошо растворимые в воде кристаллич. двойные соли типа $ZnCl_2 \cdot ACl$, где ACl — моногидрохлориды I и его амида. Л. Волштейн

54145. Координационные соединения этилендиаминтетрауксусной кислоты с галлием, индием и таллием. Сайто, Терри (Co-ordination compounds between ethylenediaminetetraacetic acid and gallium, indium, and thallium. Saito Kazuo, Terrey Henry), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4701—4704 (англ.)

Введением ацетона или спирта в сильно подкисленные $HClO_4$ р-ры, содержащие эквивалентные кол-ва этилендиаминтетрауксусной к-ты (H_4Y) или ее соли и трехзарядных катионов металлов, осаждены кристаллич. $HMYH_2O$, где M — Al (**I**), Ga (**II**), In (**III**), Tl (**IV**). Комплексы **I — IV** умеренно растворимы в воде, нерастворимы в органич. р-рителях. Потенциометрич. методом установлено, что **I — IV** являются двухосновными к-тами; первые константы диссоциации их равны соответственно $0{,}1 \cdot 10^{-2}$, $3{,}9 \cdot 10^{-2}$, $> 0{,}1$, $0{,}2 \cdot 10^{-2}$; вторые константы: $0{,}69 \cdot 10^{-6}$, $1{,}2 \cdot 10^{-6}$, $1{,}6 \cdot 10^{-9}$, $0{,}32 \cdot 10^{-6}$; характер диссоциации, а также трудность удаления воды при сушке, указывают на то, что H_2O входит во внутреннюю сферу комплекса. Нейтр-цией **I—IV** основаниями и прибавлением ацетона к конц. испарением в вакууме р-рам выделены кристаллич. $NaMYH_2O \cdot 4H_2O$ и $KMYH_2O \cdot 2H_2O$, где M — Al и Ga, а также $NaInYH_2 \cdot 2H_2O$, $KInYH_2O \cdot H_2O$, $CsInYH_2O \cdot 3H_2O$, $NH_4InYH_2O \cdot H_2O$; кристаллизационная вода большинства этих комплексов удаляется легче координационно связанной. Синтезированы также призматич. $Na_2InYBr \cdot 4H_2O$, куб. $(NH_4)_2InYCl \cdot 2H_2O$ и $NH_4InYNH_3 \cdot H_2O$; кристаллизационная вода этих комплексов теряется при 110°. Водн. р-ры комплексов Tl заметно поглощают свет с $\lambda < 320$ *мμ*; прочие комплексы не поглощают света в области 950—220 *мμ*. В комплексах с H_4Y Ga, In и Tl более сходны с Al, Cr (3+) или Fe (3+), чем с редкоземельными элементами. И. Рысс

54146. Устойчивость цитратного комплекса одновалентного таллия. Шафл, Д'Агостино (The stability of thallium (I) citrate complex. Schufle Joseph A., D'Agostino Carl, Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1623—1624 (англ.)

Устойчивость цитратного комплекса Tl(1+) определена при 25° и различных ионных силах μ методом измерения распределения Tl^{204} между р-ром и катионитом. Для константы образования комплекса *K* дано выражение $\lg K = 1{,}482 + 5{,}92\ \mu - 6{,}80\ \mu^2 - 3{,}054\ \sqrt{\mu}$; при $\mu = 0$ $K = 30 \pm 3$ *л/моль*. И. Рысс

54147. О составе фталатов циркония. Шека И. А., Певзнер Ц. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 12, 2767—2771

Продукты взаимодействия Zr с фталевой к-той (**I**) получены из солянокислых р-ров $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и **I**. При 6—50-кратном избытке **I** выпадает кристаллич. осадок состава $ZrO \cdot C_6H_4(COO)_2 \cdot 2H_2O$. Из слабокислого р-ра (0,3 н. HCl) при мол. отношении Zr : I = = 0,2 — 0,5 могут быть выделены аморфные осадки неопределенного состава, в которых 1 молекула I связывает 2—4 атома Zr. Радиометрич. титрованием показано, что фталат Hf содержит 1 молекулу **I** на 1 атом Hf. А. Соловкин

54148. Новые молекулярные соединения типа слоистых решеток. I. Новые молекулярные соединения графита. Крофт (New molecular compounds of the layer lattice type. I. New molecular compounds of graphite. Croft R. C.), Austr. J. Chem., 1956, **9**, № 2, 184—193 (англ.)

Исследована способность большого числа хлоридов образовывать мол. соединения (МС) с графитом (**I**). Получено около 30 новых МС типа слоистых решеток и выяснены необходимые условия для их образования. Исследования показали, что МС с **I** дают хлориды следующих переходных и редкоземельных элементов в высшем валентном состоянии и элементов III группы периодич. системы: Cu, Au, B, Al, Ga In, Tl, Zr, Hf, Sb, Ta, Fe, Cr, Mo, W, U, Re, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Y, Sm, Gd, Yb, Dy, Eu. Хлориды переходных металлов в низших валентных состояниях не дают МС с **I**. Летучесть хлорида металла влияет на скорость поглощения его **I**, но не определяет его реакционную способность. Скорость получения МС $CrCl_3$ и $CuCl_2$ с **I** хлорированием соответствующего металла в присутствии **I** значительно больше, чем при нагревании **I** с безводн. хлоридами. Хлориды Al, Ga, In, Tl, Y и Zr способны гидролизоваться, будучи внедренными в **I**. Указывается на возможность использования МС для разделения и очистки металлов в виде их безводн. хлоридов. В. Казакова

54149. Изучение строения калийантимонилтартрата и калийвисмутилтартрата. II. Комплексы висмута и *d*-винной кислоты. Амперометрическое исследование. III. Комплексы висмута и *d*-винной кислоты. Химическое и спектрографическое исследование. IV. Комплексы, образуемые рацемической винной кислотой. V. Комплексы, образуемые левой и рацемической янтарной кислотами. VI. Оксалатные и пирокатехинатные комплексы. Жирар (Contribution à l'étude de la constitution des émétiques d'antimoine et de bismuth. II. Complexes *d*-tartrobismuthiques: Études polarimétriques. III. Complexes *d*-tartrobismuthiques: Études chimiques et spectrographiques. IV. Complexes dérivant de l'acide tartrique. racémique. V. Complexes dérivant des acides maliques gauche et racémique. VI. Complexes oxaliques et pyrocatéchiques. Girard Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 234—239; 240—245; 245—248; 296—300; 300—304 (франц.)

II. Попытки синтеза 1-, 2- и 3-замещ. солей K и Na и висмутовинной к-ты (I) растворением гидро-

окисей Bi (II) в *d*-NaHT и *d*-Na_2T (T — анион винной к-ты) привели к получению в-в переменного состава; это же относится к попытке получения $K_2Ba_{0,5}BiC_4H_2O_7$. Образование левовращающих р-ров при растворении I в *d*-NaHT и *d*-Na_2T, по мнению автора, указывает на существование в р-ре «несовершенных комплексов», аналогичных рвотному камню; оптимальное для их образования значение pH равно 7.

III. Высаливанием левовращающего р-ра II в тартратах Na большим избытком спирта и высушиванием при 60° получен хорошо растворимый в воде $NaBiC_4H_4O_7 \cdot H_2O$. Действием Bi_2O_3 на частично нейтрализованную *d*-H_2T или нейтр-цией I получены 2 ряда комплексов: а) хорошо растворимые в воде аморфные гидратированные комплексы, б) нерастворимые в воде кристаллич. комплексы $MBiC_4H_2O_6$ (M—Li (III), Na (IV), K (V) и C_5H_5NH (VI)). Для получения V водн. р-р I и CH_3COOK нагревали при 60° до кристаллизации, кристаллы отсасывали, промывали холодной водой и спиртом и сушили на воздухе и при 100° до постоянного веса; аналогичными способами получены III и IV; последний до сушки при 100° является моногидратом. VI был выделен нейтр-цией р-ра I в C_5H_5N действием CH_3COOH; отсосанный осадок промыт ацетоном и высушен при 60°. Изучены ИК-спектры I и III—VI и получены дебаеграммы I и III—V. Комплексам III—VI приписано строение COO—CHO—CHO—COOM (с атомом Bi, связанным с группами COO и CHO).

По мнению автора, II непосредственно соединяется с H_2T и тартратами за счет водородных связей, образуя гидратированные комплексы, дегидратация которых приводит к образованию кристаллич. III—V.

IV. Рацемич. H_2T ведет себя в отношении образования комплексов с Sb и с Bi аналогично *d*-H_2T. Выделены $C_5H_5NHSbC_4H_2O_6$, хорошо растворимые в воде гидратированные аморфные $MBiC_4H_4O_7$ и нерастворимые в воде кристаллич. $MBiC_4H_2O_6$ (M—Na, K). Комплексы $MBiC_4H_2O_6$ подобно I и III—V характеризуются наличием полосы 670 и отсутствием полосы 1390 $см^{-1}$; отсутствует полоса, характерная для связи C=O. I, образованная рацемич. H_2T, не способна присоединять вторую молекулу H_2T.

V. Рацемич. и *d*-яблочная к-ты (H_2M) сходны в отношении образования комплексов с Sb и Bi. Сурьмяно-яблочная к-та COO—CHO—CH_2—COOH (с группой Sb—OH, связанной с COO и CHO) (VII) получена постепенным внесением Sb_2O_3 в горячий р-р H_2M в безводн. CH_3COOH (VIII); кипячением образовавшегося р-ра до удаления избытка VIII и введением ацетона в быстро охлажденный р-р; выделившийся осадок VII промыт ацетоном и высушен при 60°. VII аморфна, нерастворима в воде и разлагается ею с выделением Sb_2O_3, разлагается при длительном контакте с ацетоном. Аналогичный VII комплекс $BiC_4H_5O_6$ (IX) выделяется при введении р-ра $Bi(NO_3)_3$ в разб. VIII в р-р рацемич. H_2M в холодную H_2O; промытый 2%-ным р-ром H_2M осадок IX высушивается на воздухе. IX осаждается и при смешении горячих р-ров $BiOCH_3$-COO и *d*-H_2M в VIII. При 24-час. высушивании при 105° IX превращается в COO—CH_2—CHO—COO (с атомом Bi, связанным с COO, CHO и COO) (X). Комплекс IX микрокристалличен, нерастворим в воде и разлагается ею, а также р-рами MOH и M_2CO_3 (M — щел. металл) и NH_3. Получение щел. солей VII и VIII оказалось невозможным.

VI. Длительным нагреванием свежеосажденной Sb_2O_3 с р-ром $H_2C_2O_4$, промыванием полученного осадка кипящей водой и высушиванием его получен C_2O_4Sb—O—SbC_2O_4 (XI). Испарением р-ра XI в избытке конц. HCl получены бесцветные иглы SbC_2O_4Cl, легко гидролизующиеся в воде до SbC_2O_4OH. Выделенный смешением р-ров $Bi(NO_3)_3$ в VIII и $H_2C_2O_4$ осадок $Bi(C_2O_4)_3$ (XII), при нагревании с водой гидролизуется до C_2O_4Bi—O—BiC_2O_4 (XIII), превращающегося при выпаривании с HCl в BiC_2O_4Cl. В ИК-спектрах XI, XII и XIII есть полосы в областях 775—800, 1290—1322 и 1570—1616 $см^{-1}$, характерные для ионизированного карбоксила; в спектре XIII отсутствует полоса 1348 $см^{-1}$, наблюдающаяся в спектре XII, и есть интенсивные полосы 1082 и 1094 $см^{-1}$, вероятно, соответствующие связи Bi—OH. Пирокатехин образует нерастворимые в воде комплексы $C_6H_4O_2SbCl$, $C_6H_4O_2SbOH$, $C_6H_4O_2BiOH$ и $HOC_6H_4OB(OH)OC_6H_4OH$; измерены их ИК-спектры. Часть I см. РЖХим, 1956, 9574. И. Рысс

54150. Новые комплексы, содержащие теллур. **Э й н с л и, К е м п б е л л** (New complexes containing tellurium. A y n s l e y E. E., C a m p b e l l W. A.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 832—834 (англ.)

Нагреванием смеси мочевины и TeO_2 с конц. HX получены $(CON_2H_5)TeX_5$, где X — Cl (I), Br, J; I сублимируется с разложением при 255°. Устойчивость комплексов растет в ряду Cl < Br < J; не удалось получить комплекса с X—F. Смешением эфирных р-ров $TeBr_4$ (II) и пиримидина (III) или пиразина (IV) получены оранжево-красные $(C_4H_4N_2)TeBr_4$; комплекс пиридазина (V) неустойчив. Нагреванием II и III или IV с конц. HX при 60° получены комплексы III и IV состава $(C_4H_4N_2H)TeX_5$. V образует $(C_4H_4N_2H)_2TeX_6$; эти комплексы разлагаются между 140 и 200°. Аморфные оранжевые $N_4S_4 \cdot TeBr_4$ и $N_4S_4H_4 \cdot TeBr_4$ получены взбалтыванием взвеси N_4S_4 или $N_4S_4H_4$ с эфирным р-ром II; оба комплекса разлагаются при 150—151°. Все перечисленные выше комплексы нерастворимы в органич. р-рителях и разлагаются водой. Испарением р-ра II в диоксане получен красный $C_4H_8O_2 \cdot TeBr_4$, т. разл. 78°, растворимый в эфире, спирте и $CHCl_3$, нерастворимый в C_6H_6 и разлагающийся водой. И. Рысс

54151. Замещенные комплексы хрома с ароматическими соединениями. **З е й с с, Х е р у н г** (Substituted aromatic-chromium complexes. Z e i s s Harold H., H e r w i g W a l t e r), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5959 (англ.)

При исследовании р-ции Гриньяра для $CrCl_3$ было найдено, что процесс протекает по ур-нию $2C_6H_5MgBr + CrCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_2 + CrCl + MgBr_2 + MgCl_2$. Образующийся при этом CrCl может служить исходным продуктом для получения дибензолхрома: $2C_6H_5MgBr + CrCl \rightarrow [C_6H_5MgBr]_2CrCl$ (1) или $C_6H_5MgBr + CrCl_3 \rightarrow C_6H_5CrCl_2 + MgBrCl$ и $2C_6H_5CrCl_2 + CrCl \rightarrow [C_6H_5CrCl_2]_2CrCl$. Доказательством того, что процесс протекает по ур-нию (1), является наличие в спектре продукта, полученного после карбоксилирования и гидролиза $[C_6H_5MgBr]_2CrCl$ (I) полос при 6,25 и 7,3 μ, характерных для карбоксилат-иона, а также полосы при 4,42 μ при гидролизе D_2O соли I с $(C_6H_5)_4B$. М. Полтева

54152. Хроматографические исследования хроморганических соединений. **Х е й н, Ф и ш е р** (Chromatographische Untersuchungen an Organochromverbindungen. H e i n Fr., F i s c h e r K. W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, (1957), 288, № 5-6, 279—287 (нем.)

Детально изучены условия хроматографич. разделения «сырого бромида хроморганич. соединений» (I) (Hein Fr., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1921, 54, 1908, 2727), получаемых по р-ции Гриньяра при применении различных адсорбентов и р-рителей. Разделение I достигнуто при применении водн. р-ров и способного к ионному обмену Al_2O_3, активизированного содой или изготовленного по Брокманну. В верхней зоне образуется красное кольцо (II), содержащее катион трифенилхрома; желтый фильтрат (III) содержит катион тетрафенилхрома. Элюированием II ацетоновым р-ром соли

Рейнеке (IV) и высаливанием фильтрата, выпаренного в вакууме до помутнения, спиртом получен красно-оранжевый $(C_6H_5)_2CrC_6H_6[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]\cdot 2CH_3COCH_3$, т. пл. 160° (разл.). Осаждением III спирт. р-ром IV выделен светло-оранжевый $\{(C_6H_5)_2\}_2Cr[Cr(SCN)_4NH_3)_2]$, т. пл. 171° (разл.). Осаждением III насыщ. р-ром $HgCl_2$ получен желто-оранжевый $3\{(C_6H_5)_2\}_2CrCl\cdot HgCl_2$.

И. Рысс

54153. Некоторые комплексы урана формазильного и азометинового рядов. Сейхан, Фернелиус (Über einige Urankomplexe der Formazyl- und der Azomethin-Reihe. Seyhan Muvaffak, Fernelius W. Conard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 218—221 (нем.)

2,6-*бис*-[N-фенил-N′-(2-карбоксифенил)-формазил-(С)]-4-метилпиридин (I) получен конденсацией диазотированной антраниловой к-ты с *бис*-фенилгидразоном 4-метил-2,6-пиридиндиальдегида (II) в р-ре NaOH в CH_3OH при 0°. Т-ра плавления I 189—190° (разл.). Т-ра

CH_3; III R= $-C(=N-N(C_6H_5)-U(O_2)-OCO)-N=N-C_6H_4$-o; CH_3–пиридил–$C(=N-N(C_6H_5)-U(O_2)(\leftarrow IV)-OCO)-N=N-C_6H_4$-o V

плавления перхлората I 196—197° (разл.). При нагревании спирт. р-ра I и уранилацетата выпадает темно-красный комплекс III, не плавящийся при 320°. Аналогично полученный N-фенил-N′-[2-карбоксифенил]-С-[6-метилпиридил-(2)]-формазан (IV), т. пл. 191° (разл.), в тех же условиях образует комплекс V, т. пл. 233—234° (разл.). Шиффово основание, полученное конденсацией II и *о*-аминофенола в нагретых спирт. р-рах, т. пл. 217°, образует красные микрокристаллы комплекса, не плавящегося при 300°, строение которого не сообщено. В III вследствие стерич. препятствий U проявляет координационное число (КЧ) 5, а в V КЧ увеличивается до 6 в результате присоединения еще одной молекулы IV. См. также РЖХим, 1955, 54885; 1956, 19003, 19004.

И. Рысс

54154. Салицилаты урана и тория. Звягинцев О. Е., Судариков Б. Н., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 128—137

Установлено, что осадок в виде призм оранжевого цвета, выпадающий из слабокислых р-ров солей U (6+) при действии салицилата NH_4 (I), имеет состав, отвечающий ф-ле $NH_4[UO_2(Sal)_3]\cdot 4H_2O$, где Sal — однозарядный анион салициловой к-ты. Определена растворимость этого соединения в воде и в р-рах I в зависимости от значения pH среды, конц-ии и т-ры. Показано, что в щел. среде в присутствии Sal U (6+) находится в р-ре в виде $[UO_2(Sal')_3]^{4-}$, (II) где Sal′ — двухзарядный анион салициловой к-ты. При достаточном избытке Sal II устойчив даже при кипячении. Комплексный салицилат $[Th(Sal')_2]^{2-}$, образующийся в нейтр. и щел. р-рах при избытке Sal, отличается от II тем, что при нагревании нацело гидролизуется с выпадением осадка слаборастворимого $ThO(Sal)_2$. Это различие позволяет разделять U и Th салицилатным методом при кипячении. Методом меченых атомов исследована растворимость $ThO(Sal)_2$ в воде и в р-рах I в зависимости от т-ры, значения pH среды и конц-ии I. Определена конц-ия Th в фильтрате при осаждении салицилата и оксисалицилатов Th в зависимости от упомянутых выше условий. Установлено, что особенно сильное различие в конц-ии U и Th в р-ре наблюдается при следующих условиях: 1) т-ра 95—96°, pH 4—5, избыточная конц-ия Sal 10 *г/л*; при этом условии отношение U : Th в р-ре находится в пределах 20 000—30 000 : 1; 2) т-ра 95—96°, pH 7—8, избыточная конц-ия Sal 100 *г/л*; при этих условиях отношение U : Th в р-ре находится в пределах 2000—4000 : 1.

В. Шмидт

54155. Простые и комплексные оксигалогениды рутения и осмия. Хепуэрт, Робинсон (Simple and complex oxyhalides of ruthenium and osmium. Hepworth M. A., Robinson P. L.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 1, 24—29 (англ.)

Попытки получения простых или комплексных оксифторидов Ru не привели к успеху. RuO_2 и F_2 при 150° образуют RuF_5. Ниже 0° RuO_4 растворяется в BrF_5 (I) и реагирует с ним при повышении т-ры; после испарения I в вакууме остается бледно-розовое твердое в-во, вероятного состава $RuF_5\cdot BrF_5$, плавящееся в вакууме при 114° с разложением. $KRuO_4$ превращается действием BrF_3 в $KRuF_6$. Диамагнитный $Cs_2RuO_2Cl_4$ (II) (куб., *a* 10,07 А) при кипячении с 10 н. HCl образует черный куб. Cs_2RuCl_6, *a* 10,22 А; при действии безводн. HF II чернеет, не выделяя HCl; при 150° II бурно реагирует с F_2, образуя $CsRuF_6$. Нагреванием порошка Os в токе смеси Cl_2 и O_2 (8 : 1) при 400° и вымораживанием газовой смеси при —10° получен $OsOCl_4$ (III), темно-коричневые диамагнитные игольчатые кристаллы, т. пл. 32°, т. кип. > 200°. III растворим. в органич. р-рителях, гидролизуется в воде до OsO_4 (IV) и OsO_2; по хим. и физ. свойствам III сходен с $ReOCl_4$. При растворении III в теплой разб. HCl образуется оранжевый р-р $H_2OsO_2Cl_4$, а в избытке 10 н. HCl при —20° — зеленый р-р, из которого конц. р-р CsCl осаждает смесь диамагнитного $Sc_2OsO_2Cl_4$, изоструктурного Cs_2RuCl_6 и Cs_2OsCl_6 и имеющего тот же параметр решетки, что и II, и не выделенного в чистом виде Cs_2OsOCl_6. IV не реагирует с F_2 при комнатной т-ре. При действии BrF_3 на смеси IV с KBr и CsBr образуется оранжевый р-р, испарением которого в вакууме выделены оранжевые, не вполне чистые $MOsO_3F_3$ (M—K или Cs). При действии BrF_3 на смесь IV и $AgJO_3$ выделяются оранжевые кристаллы $AgOsO_3F_3$. Эти комплексы растворимы в воде, образуя оранжево-желтые р-ры; при нагревании р-ров протекает р-ция $[OsO_3F_3]^- + H_2O = IV + 2HF + F^-$. В токе смеси F_2 и O_2 (2 : 1) Os превращается в оранжевый OsO_3F_2 (V), т. пл. 170—172°, не разрушающий стекла пирекс и быстро гидролизующийся при действии влаги до IV и HF. V образуется как побочный продукт и при действии BrF_3 на смесь KBr и избытка IV.

И. Рысс

54156. Нитрозилцианокомплексы кобальта, Наст, Ромер (Nitrosylcyanokomplexe des Kobalts. Nast R., Rohmer Marianne), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **285**, № 3—6, 271—282 (нем.)

При взаимодействии на холоду $[Co(NH_3)_5NO]Cl_2$ с водн. р-ром KCN получен черно-красный р-р, из которого CH_3OH осаждает желтый диамагнитный устойчивый на воздухе $K_3[Co(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ (I). Группа NO связана с Co как электроотрицательный адденд NO^-, производное HNO, и участвует только одним электроном как нитрозогруппа в образовании d^2sp^3-связи. Аналогично получен $Na_3[Co(CN)_5NO]$. Восстановление I амальгамой K в водн. р-ре при 0° приводит к образованию диамагнитного $K_3[Co(CN)_5OH]$ (II), который осаждается CH_3OH, в виде красно-коричневых сильно гигроскопичных кристаллов: $[Co(CN)_5NO]^{3-} + 4H \rightarrow [Co(CN)_5OH]^{3-} + NH_3$. I и II хорошо растворимы в воде, плохо растворимы в жидком NH_3 и органич. р-рителях. Разб. к-ты мгновенно разлагают их. В разб. р-рах щелочей I и II устойчивы. Р-р I дает с $BaCl_2$ плохо растворимый желтый осадок. При действии избытка KCN на I образуется $K_3[Co(CN)_6]$ по ур-нию $[Co(CN)_5OH]^{3-} + CN^- + H^+ \rightarrow [Co(CN)_6]^{3-} + {}^1/_2H_2O + {}^1/_2N_2O$. Действием на I в этанольной суспензии $HClO_4$ получен, после отделения $KClO_4$, р-р $H_3[Co(CN)_5NO]$. Эта к-та неустойчива и не может быть выделена из р-ра. Взаимодействием $Co(CO)_3NO$ с KCN в отсутствие воздуха в абс. CH_3OH получен с замещением CO коричнево-красный мелкокристаллич. диамагнитный

$K[Co(CN)(CO)_2(NO)]$ (**III**). Во влажном воздухе **III** расплывается с разложением, легко растворим в полярных р-рителях. Разб. к-ты разлагают **III**, щелочи стабилизируют его водн. р-ры. **III** — сильный восстановитель (восстанавливает H_2SO_4 до H_2S, выделяет Ag из р-ров $AgNO_3$). В кислом р-ре **II** диспропорционируется согласно ур-нию $2[Co(CN)(CO)_2(NO)]^- \rightarrow Co(CO)_3NO + [Co(CN)_2(CO)(NO)]^{2-}$. А. Аблов

54157. Получение хлороплатинитов восстановлением хлороплатинатов гидразингидратом и его солями. Ключников Н. Г., Савельева Р. Н., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 12, 2764—2766

Предложен метод получения хлороплатинитов из труднорастворимых хлороплатинатов с использованием в качестве восстановителя $N_2H_4 \cdot HCl$. К навеске хлороплатината в примерно 10-кратном кол-ве воды прибавляют теоретич. кол-во $N_2H_4 \cdot HCl$, смесь нагревают при 40—50°, затем кипятят, фильтруют и выпаривают на водяной бане. Выход хлороплатинитов 100%. Этим методом получены хлороплатиниты K и NH_4. При получении хлороплатинитов из хорошо растворимых и трудно кристаллизующихся хлороплатинатов более удобно применять в качестве восстановителя $N_2H_4 \cdot H_2O$. Раствор хлороплатината нагревают до 80—90° и прибавляют 10%-ный р-р $N_2H_4 \cdot H_2O$. Процесс восстановления рекомендуется доводить до появления следов металлич. Pt, которую затем отфильтровывают. Большая гигроскопичность полученных в этом случае хлороплатинитов не позволила авторам выделить их из р-ра; проведена лишь качеств. р-ция на $PtCl_4^{2-}$ с тетрамминплатохлоридом. Этим методом получены хлороплатиниты Li, Co, Ni и Ba. Р. Савельева

54158. Тетрадентатные и гексадентатные внутрикомплексные соединения. Некоторые предварительные исследования их получения и термической устойчивости. Марвел, Аспи, Дадли (Quadridentale and sexadentale chelates. Some preliminary studies in their preparation and thermal stability. Marvel C. S., Aspey S. Alan, Dudley Edward A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4905—4909 (англ.)

Изучены внутрикомплексные соединения 2-валентных Zn, Ni, Cu и Fe с продуктами конденсации оксиароматич. альдегидов с диаминами общей ф-лы *A*, где R' — CH_2CH_2, R — H (**I**), CH_3 (**II**); R' — o-C_6H_4, R — H (**III**), CH_3 (**IV**); R' — $CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2$, R — H (**V**), CH_3 (**VI**); R' — $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$, R — H (**VII**), CH_3 (**VIII**); R' — $CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2$, R—H (**IX**) и с **X**. Описан синтез шиффовых оснований **IV**, **VI**, и **VIII** с т. пл. соответственно равными 108,5—109, 87,5—88,5 и 82—83°. В полученных комплексах атом металла замещает 2 атома H в адденде.

CH=N—R'—N=HC; R, OH, HO, R

A

HO, CH=NCH₂CH₂N=HC, OH; OH, HO

X

Комплексы получены взаимодействием горячих р-ров солей в CH_3OH или воде с горячими р-рами аддендов в CH_3OH или $CH_3OH + C_6H_6$; комплексы **IX** получены нагреванием р-ра триэтилентетрамина с взвесью комплексов металлов с салициловым аддендом, аналогичным методом получены комплексы Ni и Fe с **V**. Описаны комплексы (в скобках цвет и т-ра плавления в °C) **I** с Zn (бледно-желтый, > 350), **I** с Ni (темно-красный, 345 (разл.)), **I** с Cu (зеленовато-черные чешуйки, 315—317 (разл.), **I** с Fe (цвета ржавчины), **II** с Zn (бледно-желтый > 340), **II** с Ni (красный > 340), **II** с Cu (серо-пурпурные чешуйки, 308), **II** с Fe (красно-коричневый, 270), **III** с Zn (желтый, 342—344), **III** с Ni (красный, 352—354), **III** с Cu (пурпурный, 318—320), **III** с Fe (темно-коричневый 323—326), **IV** с Zn (бледно-желтый > 340), **II** с Ni (красный, > 340), **IV** с Cu (коричневый, 284), **IV** с Fe (черный, 287—289), **V** с Zn (бледно-желтый, 226,5—227,5), **V** с Ni (коричневато-зеленый, 278 (разл.)), **V** с Cu (оливково-зеленый, 160); **VI** с Zn (светло-желтый, 250—252), **VI** с Ni (зелено-желтый, 256—258 (разл.)), **VI** с Cu (оливково-зеленый, ~ 115), **VI** с Fe коричнево-черный, 144—147), **VII** с Zn (бледно-желтый, 242—244), **VII** с Ni (бледно-зеленый, ~125); **VII** с Cu (желто-зеленый, ~150), **VII** с Fe (пурпурно-красный, 150), **VIII** с Zn (бледно-желтый, 260), **VIII** с Ni (желто-зеленый 261—263), **VIII** с Cu (темно-зеленый, ~ 245); **VIII** с Fe (пурпурный, ~165), **IX** с Zn (светло-желтый, 235—236), **IX** с Ni (светло-коричневый, 200 (разл.)), **IX** с Cu (сине-зеленый, 186—188); **IX** с Fe (черный, 153 (разл.)), **X** с Zn (белый, > 350), **X** с Ni (цвета ржавчины, > 350), **X** с Cu (серый, > 350), **X** с Fe (пурпурный, > 350). Приведены определенные из ИК-спектров частоты сопряженной связи C=N и фенольной связи C—O для комплексов **I**—**IV**, **VI**, **VIII** и **X**. Определены потери веса всех комплексов во времени при 240—260°, сделан вывод, что наиболее устойчивы тетрадентатные комплексы Zn. И. Рысс

54159. Исследование координационных соединений. XVI. Константы образования некоторых солей металлов с нитрозонафтолами. Каллахан, Фернелиус, Блок (Studies on coordination compounds. XVI. Formation constants of some metal salts of the nitrosonaphthols. Callahan Clarence M., Fernelius W. Conard, Block B. P.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 101—108 (англ.; рез. франц., нем.)

Из результатов потенциометрич. титрования р-ров, содержащих соль металла и адденд, р-ром $N(CH_3)_4OH$ вычислены значения логарифмов 1-й, 2-й и 3-й термодинамич. констант образования (K_1, K_2 и K_3) комплексов металлов с 1-нитрозо-2-нафтолом (**I**) и 2-нитрозо-1-нафтолом (**II**) при 30° в водно-диоксановых смесях. При 50 об. % диоксана (**III**) для комплексов **I** с Mg, Cd, Zn, и Ni (2+) $\lg K_1$ соответственно равны 3,60; 6,18; 6,76; 8,69; $\lg K_2$ для комплексов с теми же металлами равны 3,47; 5,20; 5,18; 8,26; $\lg K_3$ (только для Ni) 6,10; для комплексов **II** с Cd, Zn, Ni (2+) $\lg K_1$ равны 5,46; 5,70; 9,62; $\lg K_2$ равны 4,75; 5,22; 8,88; $\lg K_3$ (только для Ni) 5,12; $\lg K_1$ для комплекса **II** с Ag (1+) равен 5,46. В смеси, содержащей 75 об. % **III**, для комплексов **I** с Mg, Mn, Cd, Zn, Pb (2+), Ni (2+), Co (2+), Cu (2+), Ag (1+), Pr (3+), Y (3+), Nd (3+) $\lg K_1$ равны 6,05; 7,52; 8,64; 9,32; 9,73; 10,75; 10,67; 12,52; 7,74; 9,04; 9,02; 9,5; $\lg K_2$ равны 4,72; 6,25; 7,31; 7,70; 7,58; 10,54; 12,14; 10,85; —; 8,02; 8,72; 8,2; $\lg K_3$ для комплексов с Ni, Br, Y и Nd равны 6,80; 6,79; 7,30; 7,86; для комплексов **II** с теми же металлами $\lg K_1$ равны 5,62; 6,78; 7,96; 8,40; 8,93; 10,07; —; 11,70; 7,55; 8,48; 8,3; 8,51; $\lg K_2$ 4,35; 5,42; 6,70; 7,02; 7,14; 9,33; —; 10,01; —; 7,3; 7,6; 7,6; $\lg K_3$ для комплексов с Ni, Pr, Y и Nd равны 5,98; 6,36; 7,4; 7,05. Величины $\lg K_1$ и $\lg K_2$ для комплексов переходных металлов с **I** и **II** почти линейно зависят от второго ионизационного потенциала атома газообразного металла; исключением является Co, $\lg K_1$ и особенно $\lg K_2$ для которого аномально велики; $\lg K_2$ для комплексов Ni также несколько выше ожидаемых по этой зависимости. Co (и, возможно, Ni) выпадают из зависимости $\lg K_1$ и $\lg K_2$ от электроотрицательности иона металла (РЖХим, 1956, 3656). Из кривых титрования Co (2+) р-рами **I** или **II** найдено, что вслед за процессом $Co(2+) + 2R(OH)NO \rightarrow Co(ORNO)_2$ (**IV**) $+ 2H^+$, где R—$C_{10}H_6$, протекает окисление **IV** действием нитрозонафтола до $Co(ORNO)_2^+$, превращающегося в результате дополнительного координирования в

Co(ORNO)$_3$. В этих процессах II является более сильным окислителем, чем I. Этими процессами объяснена невозможность определения $\lg K_3$ для комплексов Co с I и $\lg K_1$ и $\lg K_2$ для комплексов Co с II. Выделены осадки $CoR_2 \cdot 2H_2O$ и CoR_3. Большая величина $\lg K_2$ по сравнению с $\lg K_1$ для комплексов Co и I объясняется авторами тем, что или $\lg K_2$ относится к комплексу Co (3+), или играет роль орбитальная стабилизация. Часть XIV см. РЖХим, 1956, 25412. И. Рысс

54160. Кондуктометрическое исследование реакций галогенидов металлов с алюмогидридом лития. I. Хлорид алюминия. Эванс, Кеннеди, Дель—Греко. II. Иодид алюминия. Эванс, Дель—Греко (Conductimetric study of the reactions between metal halides and lithium aluminium hydride. I. Aluminium chloride. Evans Gordon G., Kennedy J. Kevin, Jr, Del Greco Frank P. II. Aluminium iodide. Evans Gordon G., Del Greco Frank P.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 1, 40—47; 48—54 (англ.)

I. Электропроводность (ϰ) эфирных р-ров $AlHCl_2$ (I) и $LiAlH_4$ (II) очень низка; напр. для 0,25 *M* II $\varkappa = 2 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Результаты кондуктометрич. титрования в эфирных р-рах указывают на последовательное протекание р-ций: $2AlCl_3 + II \rightarrow LiCl + Al_2Cl_5^+ + AlH_4^-$ (при этом достигается максимум ϰ). $Al_2Cl_5^+ + AlH_4^- + II \rightarrow LiCl + 4AlH_2Cl$ и $AlH_2Cl + II \rightarrow 2AlH_3 + LiCl$. Дальнейший рост ϰ связан с образованием ионизированного комплекса II с AlH_3. При титровании I р-ром II протекают р-ции $2\ I + II \rightarrow LiCl + Al_2H_2Cl_3^+ + AlH_4^-$ (максимум ϰ) и $Al_2H_2Cl_3^+ + AlH_4^- + 3LiAlH_4 \rightarrow 3LiCl + 6AlH_3$.

II. Значения ϰ эфирных р-ров LiJ очень низки; ϰ AlJ_3 больше, чем ϰ $AlCl_3$; при смешении LiJ и $AlCl_3$ ϰ резко возрастает в связи с образованием ионизированного комплекса, вероятно, $Li^+Al_2J_7^-$. Результаты кондуктометрич. титрования указывают на протекание р-ций $3AlJ_3 + II \rightarrow Li^+ + Al_2J_7^- + 2AlH_2J$ (максимум ϰ), $Li^+ + Al_2J_7^- + 2\ II \rightarrow 3LiJ + 4AlH_2J$ и $AlH_2J + II \rightarrow LiJ + 2AlH_3$. И. Рысс

54161. Изучение реакций взаимодействия сульфида сурьмы с высшими окислами железа. Плетнев Н. Ф., Смирнов В. И., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 159—166

Исследована р-ция $9Fe_3O_4 + Sb_2S_3 = 27FeO + Sb_2O_3 + 3SO_2$ (1). Авторы полагают, что р-ция (1) идет в 2 стадии: $Fe_3O_4 + Sb_2S_3 = 3FeS + Sb_2O_3 + 0,5O_2$ и $8Fe_3O_4 + 3FeS + 0,5O_2 = 27FeO + 3SO_2$. При 500° р-ция (1) не идет, при 600—700° протекает очень медленно, при 900° идет с заметной скоростью, а при 1200° весьма интенсивно, причем более интенсивно в течение первых 10 мин. В. Штерн

54162 К. Лекции по общей и неорганической химии. Кальоти (Lezioni di chimica generale ed inorganica. Caglioti V. Roma, Ed. Libr. Eredi V. Veschi, 1955, 709 p.) (итал.)

54163 К. Систематическая неорганическая химия. Изд. 13. Сингх, Сингх (Systematic inorganic chemistry. 13th ed. Singh Niranjan, Singh Jagind r. Atma Ram, 1955, 8—4 Rs) (англ.)

54164 К. Курс неорганической химии повышенного типа. Пракаш, Тивари (Advanced inorganic chemistry. Prakash Satya, Tiwari R. D. et al. Chand, 1956, 12—8 Rs) (англ.)

54165 К. Руководство по препаративной неорганической химии. Ред. Брауер Г. Перев. с нем. М., Изд-во ин. лит., 1956, 896 стр., илл., 76 р. 30 к.

54166 К. Практикум по неорганической химии (включая количественный анализ). Изд. 4-е. Яндер, Вендт (Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum (einschließlich der quantitativen Analyse). 4. verb. Aufl. Jander Gerhard, Wendt Hildegard. Stuttgart, Hirzel, 1956, XX, 465 S., 15 DM) (нем.)

54167 К. Химия координационных соединений. Ред. Бейлар (Chemistry of the coordination compounds. Ed. Bailar John Christian. (Amer. Chem. Soc. Monogr. Ser., No. 131). Reinhold, 1956, 834 pp., 18.50 doll.) (англ.)

54168 К. Справочник Гмелина по неорганической химии. Изд. 8-е. Сист. № 28. Кальций. Часть А. Вып. 1 (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8 Aufl. System № 28, Calcium. T. A., Lief 1. Geschichtliches. Weinheim, Verl. Chemie Cmb H., 1950, 68 S.) (нем.)

54169 К. Хром. Том 1. Химия хрома и его соединений. Ред. Юди (Chromium. Vol. 1. Chemistry of chromium and its compounds. Ed. Udy Marvin J. (Monogr. Amer. Chem. Soc. № 132). London, Chapman and Hall, 1956, XIII, 433 pp., ill., 88 sh.) (англ.)

54170 Д. Исследование ниобатов и танталатов. Лапицкий А. В. Автореф. дисс. докт. хим. н., МГУ, М., 1957

54171 Д. Изучение свойств цинкового, кадмиевого, ртутного, висмутового и никелевого комплексов дибета-нафтилтиокарбазона. Гржегоржевский А. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Днепропетр. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1957

54172 Д. Новые данные по кислотным свойствам комплексных соединений. Врублевская Л. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

См. также: Периодическая система 53633. Элементы: атомн. веса Si и Na 53615; ионные радиусы и рефракции металлов VIII гр. 53660. Кристаллич. структура: Ba, Eu 53731, Hg 53732. Кинетика, термодинамика и механизм неорганич. р-ций 53706, 53879, 53885, 53890, 53891, 53958, 53961, 53962, 53966, 53985, 53986, 54890. Строение и св-ва неорганич. молекул: двухатомные гидриды 53648; Сероводород 53690; ClF_3 53701; галогениды кремния 53703; интерметаллич. соединения 52721, 53735; некоторые трифториды металлов 53741; сульфид титана 53742; $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ 53744; ферримагн. гранаты 53745, 53746; титанаты, вольфраматы, танталаты 53747—53749; $BaBOF_3$ 53758; соли теллуропентатионовой к-ты 53759; роданид Ag и NH_4 53760; *n*-толуолсульфонат Zn 53763; некоторые окислы 53768, Co_3O_4 и $ZnCo_2O_4$ 53809. Комплексные соединения 53720, 53766, 54467. Системы: металлич. 53922—53924, 53926—53929; солевые 53757, 53898, 53930—53932, 53936, 53942, 53943; силикатн. и др. 55059. Физ. св-ва $GaCl_3$ 53838. Получение D_2O 54887

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Янишина*

54173. Минералого-структурные особенности каменного метеорита Севрюково. Юдин И. А., Метеоритика, 1956, вып. 14, 101—109

54174. Меррилитсодержащий кристаллический хондрит Заветное (КЧ = —0439, 471). Кваша Л. Г., Метеоритика, 1956, вып. 14, 75—86

На основании петрографич. изучения вычислен состав основных компонентов (в %): SiO_2 39,6; FeO 20,2; MgO 40,2. Спектральным анализом в немагнитной части открыты: Al_2O_3 1—3; CaO ~ 0,1; Cr_2O_3 ~ 0,3; TiO_2 0,05. Г. Воробьев

54175. **О ранней истории земной атмосферы. Юри** (Regarding the early history of the earth's atmosphere. Urey Harold C.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67, № 8, 1125—1127 (англ.)

Если кол-во элементов H, O, C и N в поверхностных областях Земли в прошлом было таким же, как сейчас, то термодинамич. расчеты Рубеля являются правильными. Однако доказано, что если раньше в атмосфере был избыток водорода (порядка 10^{-3} *атм*), то углерод находился главным образом в виде CH_4. Существовал также ион NH_4^+. Конц-ия CO_2 в атмосфере не могла оставаться высокой миллионы лет в присутствии осадочных пород и воды. А. Чемоданов

54176. **Содержание радона в воздухе. Бегоунек, Майерова** (Radon content of the air. Běhounek F., Majerová M.), Nature, 1956, 178, № 4548, 1457 (англ.)

Произведена сравнительная оценка двух методов измерения содержания Rn в воздухе — ионизационного и осаждения активированной пыли на фильтровальной бумаге, просасыванием через нее воздуха. Показано, что метод фильтра дает заниженные значения, доходящие иногда до 2—3% от истинного содержания Rn. И. Задорожный

54177. **Еще раз о возможности поглощения солнечной энергии кристаллическим веществом Земли. Лебедев В. И.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, 91—100

Дискуссионная статья. Ответ на критику Д. С. Коржинского (РЖХим, 1956, 19047). А. Чемоданов

54178. **О происхождении земной коры. Эйгенсон М. С.,** Геол. сб. Львовск. геол. об-во при ун-те, 1956, № 2-3, 127—133

Работа является развитием космогонич. теории О. Ю. Шмидта с геологич. точки зрения. Автор разделяет историю Земли на 3 основных этапа: 1) период непосредственного формирования пра-Земли из планетезималий (2—3 млрд. лет); 2) период догеологический — образование первичной земной коры (2—3 млрд. лет); 3) геологич. период (2—3 млрд. лет), причем на «палеонтологическую» стадию приходится ¼ этого времени. Геологич. активность земной коры создается ее противоречивым положением в термобарич. отношении. С одной стороны, вследствие относительно наинизшего давления здесь имеет место миграция и конц-ия радиоактивных элементов, следовательно, процесс магматизации. С другой стороны, верхние горизонты являются объектом интенсивного выхолаживания (геотермич. градиент). В. К.

54179. **Опробование гранитов для радиохимического изучения. Старик И. Е., Крылов А. Я.,** Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1956, 7, 149—154

На примере массива Сары-Булак показано, что U и Th внутри гранитных массивов распределены неравномерно, особенно в приконтактовой зоне. Поэтому штуфное площадное опробование гранитов, применявшееся ранее при радиохим. исследованиях, недостаточно надежно. Предлагается метод опробования частной пробы из 8—10 кусков общим весом 2—3 *кг*. Приводится таблица для ориентировочного расчета кол-ва проб, необходимого и достаточного для характеристики какого-либо массива или его части с заданной погрешностью. Отмечается, что значительное объединение проб для анализа имеет смысл только при определении кларков больших районов. Ю. Шуколюков

54180. **Аргоновый метод определения возраста и его применение для расчленения докембрийских образований Балтийского и Украинского щитов. Герлинг Э. К.,** Геохимия, 1956, № 5, 30—42

На основании исследования 3 образцов мусковита из пегматитовых жил получено новое значение для константы *K*-захвата K^{40}, равное $(6{,}02 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-11}$ год$^{-1}$. Установлено, что лучшими объектами для определения возраста аргоновым методом являются слюды, так как выделение Ar из них возможно лишь при разрушении кристаллич. решетки. Основное кол-во Ar в слюдах — радиогенного происхождения. Кол-во воздушного Ar в древних породах составляет 1—2%. Проведено 90 определений возраста пород Украины (У.) и восточной части Балтийского щита (БЩ.). Между древними и наиболее молодыми докембрийскими образованиями У. и БЩ. установлена разница в возрасте $500 \cdot 10^6$ лет. Возраст наиболее древних гранитов У. равен $\sim 2 \cdot 10^9$ лет. Возраст гранитов 2-го магматич. цикла равен в среднем $1850 \cdot 10^6$ для У. и $1800 \cdot 10^6$ лет для БЩ. Возраст пород Карельского магматич. цикла БЩ. оценен $(1700—1560) \cdot 10^6$ лет. На У. в период времени $(1700—1600) \cdot 10^6$ лет имело место внедрение по разломам гранитов рапакиви Коростенского массива, жильных гранитов и гранитов Малая Яннисоль. Возраст интрузий гранитов рапакиви БЩ. меньше возраста рапакиви У. и равен $1520 \cdot 10^6$ лет. Наиболее молодыми образованиями в докембрии У. являются мариупольские сиенитовые интрузии: их возраст в среднем $1450 \cdot 10^6$ лет. Р. Хмельницкий

54181. **Определение изотопного состава свинца в породах. Старик И. Е., Соботович Э. В.,** Докл. АН СССР, 1956, 111, № 2, 395—397

Для определения изотопного состава Pb в породах и метеоритах предложен метод возгонки с последующим его осаждением на холодный приемник. Осажденный Pb смывается 10 *мл* 0,1 н. р-ра HNO_3 с двумя каплями H_2O_2 при нагревании и очищается электролитич. выделением на аноде с последующим осаждением в виде PbJ_2. Изотопный анализ производится на масс-спектрографе МС-2М. Приведены результаты анализа 4 образцов гранита рапакиви из Питкяранта КФАССР (I) и гранита из Терской Ала-Тау, КиргССР (II). U (в 10^{-4}%) I 6,0; 6,0; II 3,59; 12,0; Th (в 10^{-3}%) I 2,2; 2,2; II 0,9; 2,7; Pb^{206}/Pb^{204} I 17,58; 17,55; II 19,40; 20,71; Pb^{207}/Pb^{204} I 15,44; 15,64; II 15,91; 16,38; Pb^{208}/Pb^{204} I 37,29; 39,43. Р. Хмельницкий

54182. **Коэффициент бесконечного размножения и возраст урановых минералов. Курода** (On the infinite multiplication constant and the age of the uranium minerals. Kuroda P. K.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1295—1296 (англ.)

Коэффициент бесконечного размножения, как показано в предыдущей работе (РЖХим, 1957, 30356), можно рассчитать из ф-лы: $K_\infty = \varepsilon\rho f \eta$, где ε — коэф. размножения на быстрых нейтронах, ρ — вероятность избежания резонансного захвата, f — коэф. использования тепловых нейтронов, η — число быстрых нейтронов на нейтрон, абсорбированный ураном. Вычислены величины ρ, f и K_∞ для 20 образцов уранита, уранинита, брёггерита, нивенита и клевеита, с использованием литературных данных. Построен график обратной зависимости между K_∞ и Pb(U + 0,36 Th). Чем больше возраст минерала, тем меньше величина K_∞, хотя обратное положение верно не всегда. Величина f почти всегда зависит от наличия в минерале примесей TR. Старые минералы всегда связаны с значительным содержанием TR; обратное положение здесь также верно не всегда. Обратная зависимость на графике становится более очевидной, если рассматривать отношение $(Y, Er)_2O_3/U$ и Pb/U + 0,36 Th), и сглаживается при рассмотрении отношений $(Ce, La)_2O_3/U$ и Pb/(U + 0,36 Th). Р. Хмельницкий

54183. **Определение возраста иттрокразита из Митбава (Катанга) свинцовым методом. II. Изотопные измерения. Эберхардт, Гейсс, Гюнтен, Хаутерманс, Сингер** (Mesure de l'âge de l'yttrocrasite de Mitwaba (Katanga) par la méthode au plomb. II. Mesures isotopiques. Eberhardt P., Geiss J., Gunten H. R. von, Houtermans F. G., Signer P. Bull. Soc. Belge géol., 1956, 65, № 2, p. 251—256) (франц.)

Произведен изотопный анализ в иттрокразите из Митваба (сообщение I, РЖХим, 1957, 40927). Образец переводили полностью в р-р и осаждали свинец в виде PbS. Измерения производились на 60-градусном масс-спектрометре Нира. PbS испарялся при т-ре 500°. Измерялась интенсивность ионного тока для Pb^+ и PbS^+. Поправка на содержание обычного свинца вводилась на основании данных изотопного анализа свинца из галенита, ассоциирующего с иттрокразитом. Получены следующие результаты: $Pb^{207} : Pb^{206} = 0{,}0737$, $Pb^{206} : U^{238} = 0{,}190$, $Pb^{207} : U^{235} = 1{,}92$, $Pb^{208} : Th^{232} = 0{,}0368$. Возраст соответственно равен: 1045, 1130, 1100 и 725 млн. лет. По отношениям $Pb^{206} : U^{238}$, $Pb^{207} : U^{235}$ и $Pb^{207} : Pb^{206}$ данные возраста не выходят за пределы эксперим. ошибок (±50 млн. лет). Отношение $Pb^{208} : Th^{232}$ дает заниженные цифры вследствие избирательной потери Pb^{208}. Таким образом, истинный возраст иттрокразита составляет 1030—1130 млн. лет.

Л. Афанасьева

54184. **Изотопные отношения S^{32}/S^{34} в сульфидах. Виноградов А. П., Чупахин М. С., Гриненко В. А.,** Геохимия, 1956, № 4, 3—9

Продолжая ранние исследования (РЖХим, 1956, 71463), авторы определили изотопный состав серы в 43 образцах высокотемпературных сульфидных минералов из разных месторождений СССР (возраст: от протерозоя до триаса). В качестве элемента сравнения выбрана сера из троилита Сихотэ-Алиньского метеорита, с отношением $S^{32} : S^{34}$, равным 22, 20. Величина отклонения от стандарта лежит в пределах от —2,83 до +3,49% (ошибка анализа ±0,01%). Установлено, что изотопный состав серы не зависит от возраста образования минералов, и наибольший разброс отношений $S^{32} : S^{34}$ наблюдается в пределах одного месторождения у минералов разного генезиса. Повышение величины отношения имеет место у новообразованных сульфидов (натечных форм, метаколл. структур и др.) в результате окислительных процессов и частичного биогенного восстановления сульфатов. В сульфидах магматич., гидротермального в контактно-метасоматич. генезиса величина отношения $S^{32} : S^{34}$, как правило, является пониженной.

Р. Хмельницкий

54185. **О некоторых особенностях геохимии тантала и типах танталового оруденения. Гинзбург А. И.,** Геохимия, 1956, № 3, 74—83

Соотношение Nb : Ta в минералах сильно изменяется в зависимости от щелочности материнских пород. Значительные конц-ии Та характерны лишь для гранитных пегматитов чистой линии. Благодаря меньшему кларку и меньшему геохим. сродству к Ti, по сравнению с Nb, Та меньше рассеивается в гранитных породах. Основным промышленным типом Та-оруденения являются метасоматически измененные гранитные пегматиты, причем наиболее высокие содержания Та в минералах наблюдаются в провинциях, бедных щел. породами. Содержание Та в минералах группы колумбит-танталит повышается в ходе пегматитового процесса; на поздних стадиях образуются торолит, бисмутотанталит, стибиотанталит, симпсонит и микролит. Выделены генетич. типы Та-оруденения в гранитных пегматитах. Показано, что выделения колумбита-танталита часто оказываются смесью фаз с различным соотношением Nb : Ta, что заставляет критически отнестись к представлениям о полном изоморфизме между колумбитом и танталитом. Отмечавшиеся значительные содержания Sn, Zr, а иногда и Ti в колумбитах и танталитах объясняются наличием примесей касситерита, циртолита и стрюверита.

В. Александров

54186. **Железооруденение и генетические типы интрузий. Кузнецов Ю. А.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 2, 35—43

Установлено, что контактовые железорудные месторождения возникают преимущественно в связи с трахитовым направлением дифференциации базальтовой магмы. Для интрузий (β-сиениты), генетически связанных с контактовыми магнетитовыми месторождениями, характерно высокое отношение FeO : MgO (1—5,1), среднее из 22 анализов 2,5. Крупные контактовые железорудные месторождения, генетически связанные с гранитоидными интрузиями, возникают редко и, видимо, только в связи с массовой ассимиляцией гранитной магмой основных пород. Для этих интрузий (γ-сиенитов) характерно FeO : MgO от 0,7 до 1,6, в среднем 1,2, что может служить критерием для отличия γ- от β-сиенитов.

А. Попов

54187. **О железооруденении и генетических типах интрузий. (Критические замечания к статье Ю. А. Кузнецова). Корель В. Г.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, 112—115

На примерах месторождений Горной Шории показана недостаточность петрохим. выводов Ю. А. Кузнецова (см. пред. реф.) для отличия γ- от β-сиенитов; указывается на большое значение ассимиляционного генетич. типа и даются практич. выводы.

А. Попов

54188. **Изменение состава марганцевой руды Кодура (район Срикакулам) с глубиной. Кришна-Рао** (Grade and depth of manganese ores of Kodur, Srikakulam district. Krishna Rao J. S. R.) J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 7, B413 (англ.)

Представлен график изменения состава руд на глубине 25—70 *м*. Отмечено увеличение содержания Mn от 22 до 52% при соответственном уменьшении содержания Fe от 21,1 до 1,40%. Содержание Si и P очень незначительно меняется с глубиной. Подобное разделение элементов объясняется такими факторами, как растворимость и pH.

В. Потапов

54189. **Схема классификации рудных месторождений по гидрогеологическим условиям. Плотников Н. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 186—196

54190. **Первичные ореолы рудных месторождений. Поликарпочкин В. В., Сафронов Н. И.** В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочн. и поиск. работ. Чита, 1956, 65—71

Первичные ореолы рассеяния — прямой поисковый признак гидротермальных месторождений и, в частности, слепых рудных тел. Наиболее интенсивно они развиваются в зонах тектонич. нарушений и в нетрещиноватых породах ограничиваются несколькими метрами. Размеры их определяются в основном хим. активностью, эффективной трещиноватостью пород и хим. свойствами элементов. Ореолы характеризуются сложным составом; наряду с рудными элементами в них присутствуют элементы-спутники, которые могут служить индикаторами руды при поисках.

И. Липова

54191. **Гидрогеологические критерии поисков месторождений полезных ископаемых. Орлова Л. М.** В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочных и поиск. работ. Чита, 1956, 115—122

В Восточной Сибири имеется 2 типа гидрогеологич. областей: артезианские бассейны и горно-складчатые

сооружения. В областях первого типа гидрохим. зональность выражена более ясно. Каждая из выделенных зон может служить фоном, а значительные отступления от него — поисковыми критериями для отдельных полезных ископаемых. В частности, такими критериями могут являться Cu, Zn, Pb, Co и другие, а также радиоактивные элементы — U, Ra и Rn. При поисках на нефть гидрохим. показателями являются сильносоленые и солоноватые воды, сероводородные источники, нейтр. или щел. среда воды, наличие бактериальной микрофлоры в породах, к которым приурочен выход подземных вод, наличие в водах NH_4J и особенно нафтеновых к-т и тяжелых углеводородов. К. Богородицкий

54192. О возможности применения термического выцветания минералов в минералогической термометрии. Сливко М. М., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 383—387

Дискуссионная статья (РЖХим, 1956, 28809). Дымчатый кварц в противоположность розовому турмалину не может быть использован в минералогич. термометрии, так как он не имеет определенной температурной точки начала выцветания окраски и подвержен вторичному окрашиванию под облучением. А. Чемоданов

54193. Стильпномелан как породообразующий минерал в Швейцарских Альпах. Ниггли (Stilpnomelan als gesteinsbildendes Mineral in den Schweizer Alpen. Niggli Ernst), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, 36, № 2, 511—514 (нем.)

54194. Изменение и взаимодействие хромшпинелида с магнезиоферритом при нагревании. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д., Сухаревский Б. Я., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 5, 1009—1011

Изучены смеси, изготовленные из сарановского хромшпинелида (I) с добавкою 5, 10, 25 и 50% магнезиоферрита (II). Образцы подвергались 2-часовому нагреванию при 1400, 1500, 1600, 1700°. Микроскопич. исследование смесей показало, что в окислительной среде кол-во пластинчатых новообразований в зернах I уменьшается с повышением т-ры нагревания и увеличением кол-ва введенного в шихту II. Кол-во последнего уменьшается с повышением т-ры нагревания. II и I образуют между собой непрерывный ряд твердых р-ров. При этом параметр решетки сначала уменьшается (до 5% II в шихте), а затем линейно растет. Существенную роль в механизме образования таких твердых р-ров играет, по-видимому, выделение окиси Cr и окиси Fe при нагревании I. А. Чемоданов

54195. К вопросу о тетраэдрических гидроксилах. Мак-Коннелл (Comments on tetrahedral hydroxyls. McConnell Duncan), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 7-8, 661 (англ.)

Дискутируемые выводы автора (РЖГеол, 1955, 7675) основываются на отсутствии «загрязнений» в решетке, что было найдено прямыми методами. См. также РЖХим, 1957, 18904. А. Чемоданов

54196. Природа аутигенных включений в синтетических кристаллах. Зерфосс, Слосон (Origin of authigenic inclusions in synthetic crystals. Zerfoss S., Slawson S. I.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 7-8, 598—607 (англ.)

Описано возникновение ориентированных включений и дефектов в кристаллах, выращенных в лаборатории. На примере кристаллизации дигидроаммонийфосфата из водн. р-ров при изменении т-ры или испарении р-рителя показано, что образование пустот связано с прерыванием или изменением скорости роста кристаллов. Обнаружено образование двух типов пустот: 1) внутри кристалла при понижении т-ры (зарастание) и 2) у вершины призмы при повышении т-ры (действие р-рителя). Для образования включений в природных кристаллах предложен тот же механизм. А. Чемоданов

54197. О нахождении кальциевых слюд (маргарит, клинтонит) в Швейцарских Альпах. Ниггли (Zum Vorkommen von Kalkglimmern (Margarit, Clintonit) in den Schweizer Alpen. Niggli Ernst), Leidse geol. meded., 1955 (1956), 20, 165—170 (нем.)

На основании литературных данных и собственных рентгенографич. исследований рассмотрен вопрос о существовании в Швейцарских Альпах кальциевых слюд — маргарита и клинтонита. Маргарит является важным минералом многих богатых кальцием метаморфич. пород. Нахождение клинтонита еще не является доказанным. Л. Афанасьева

54198. Анализ со многими переменными минералогического, литологического и химического состава массивов горных пород. Крамбейн, Тьюки (Multivariate analysis of mineralogic, lithologic. and chemical composition of rock bodies. Krumbein W. C., Tukey John W.), J. Sediment. Petrol., 1956, 26, № 4, 322—337 (англ.)

Рассмотрены статистич. методы математич. анализа региональных изменений в составе пород, включая фациальные изменения. В отличие от обычно применявшегося в геологии расчета с 1 переменной величиной использован математич. анализ со многими переменными. В качестве иллюстраций приведены результаты расчетов для гальки из ледниковых наносов, тяжелых минералов из прибрежного песка и региональных вариаций в субповерхностных стратиграфич. единицах. Метод расчета применим к осадочным, изверженным и метаморфич. породам, а также для решения ряда вопросов в палеонтологии и геоморфологии. Ю. Шуколюков

54199. Техника модального анализа некоторых тонко- и среднезернистых (0,1—5 *мм*) пород. Плафкер (A technique for modal analyses of some fine- and mediumgrained (0,1—5 mm) rocks. Plafker George), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 7-8, 652—655 (англ.)

54200. К вопросу о химизме и минералогическом составе перидотито-дунитовой оболочки земного шара. Чирвинский П. Н., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 3, 397—401

Автор поддерживает точку зрения о наличии мощной дунитовой (частью перидотитовой) оболочки земного шара. С этих позиций, по его мнению, понятнее всего переход от кислых пород щитов (напр., Балтийского и Восточно-Европейского) к более основным геосинклинальным областям, напр., Уральской. Приведены многочисленные анализы среднего состава горных пород и минералов. Ю. Трусов

54201. Новая предварительная классификация гранитов. Чейс (A provisional reclassification of granite. Chayes F.), Geol. Mag., 1957, 94, № 1, 58—68 (англ.)

Автор предлагает классифицировать кварцсодержащие вулканич. породы (кварца > 20%) по колич. соотношению главных породообразующих минералов. Все породы им делятся на граниты и породы негранитного состава (кварц-диорит, кварц-монцонит, банатит и др.). Группа гранита распадается на 2 типа, первый из которых содержит два класса, а второй три. Автор при этом заменяет принятые названия пород символами: I тип — однополевошпатовые граниты, класс IA — преобладает щел. полевой шпат, класс IP — преобладает плагиоклаз (трондьемит); II тип — двуполевошпатовые граниты, класс IIP — отношение плагиоклаза к щел. полевошпату < 9 : 1 и > 2 : 1 (гранодиорит), класс II* — отношение преобладающего полевого шпата к подчиненному равно или < 2 : 1 (адамеллит), класс IIA — отношение щел. полевого шпата

к плагиоклазу $< 9:1$ и $> 2:1$. Символы могут быть усложнены обозначением других присутствующих минералов и введением цифровых индексов, обозначающих преобладание одного минерала над другим.

В. Кудряшова

54202. К вопросу о распределении титана в гранитах. Дмитриев Л. В., Знаменский Е. В., Геохимия, 1956, № 4, 48—49

Для определения формы присутствия Ti в гранитах исследованы образцы порфировидного биотитового, среднезернистого биотитового и резко порфировидного биотитового гранита из Каибского массива (Центральный Казахстан). Модальный состав образцов (в % соответственно): плагиоклаз 24,7; 23,1; 14,0; кварц 33,2; 34,5; 28,7; К-полевой шпат 37,2; 38,2; 52,60; биотит 3,9; 3,6; 4,5; магнетит 0,94; 0,6; 0,18; циркон + апатит 0,055; не опр.; 0,02; рутил + сфен 0,005; —; 0,001. Содержание TiO_2 в образцах: 0,18, 0,11; 0,19%. В биотите, извлеченном из образцов, содержится 2,96, 2,65; 3,3% TiO_2. Таким образом, в биотите присутствует 65—86% TiO_2 от общего содержания в породе и, следовательно, биотит является основным носителем титана.

Г. Воробьев

54203. К геохимии радиоактивных элементов в породах Кировоград-Житомирского магматического комплекса Украины. Комлев Л. В., Филиппов М. С., Данилевич С. И., Иванова К. С., Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1956, 7, 155—199

По данным анализов 107 проб, среднее содержание радиоактивных элементов в отдельных гранитных массивах составляет (в %): Кировоградско-Бобринский Ra $1,5\cdot10^{-10}$, U $4,5\cdot10^{-4}$, Th $3,7\cdot10^{-3}$; Шевченковский $0,86\cdot10^{-10}$, $2,6\cdot10^{-4}$, $2,2\cdot10^{-3}$; Ново-Украинский $1,7\cdot10^{-10}$, $5,1\cdot10^{-4}$, $3,3\cdot10^{-3}$; Первомайский $4,4\cdot10^{-10}$, $13,2\cdot10^{-4}$, $56\cdot10^{-3}$; Уманский $3.7\ 10^{-10}$, $11.1\cdot10^{-4}$, $5,8\cdot10^{-3}$; Богуславский $2,1\cdot10^{-10}$, $6,3.10^{-4}$, $2,8\cdot10^{-3}$; Корнин-Фастовский $0,7\cdot10^{-10}$, $2,1\cdot10^{-4}$, $3,1\cdot10^{-3}$; Коростышевский $2,3\cdot10^{-10}$, $6,9\cdot10^{-4}$, $5,9\cdot10^{-3}$; Курчицкий $1,5\cdot10^{-10}$, $4.5\cdot10$, $4,6\cdot10^{-3}$; Новоград-Волынский $1,0\cdot10^{-10}$, $3,0\cdot10^{-4}$, $1,7\cdot10^{-3}$; Беховский $1,6\cdot10^{-10}$, $4,8\cdot10^{-4}$, $1,8\cdot10^{-3}$; Савровский $1,3\cdot10^{-10}$, $3,9\cdot10^{-4}$, $2,5\cdot10^{-3}$, в среднем для всех массивов $1,9\cdot10^{-10}$ $5,7\cdot10^{-4}$, $3,6\cdot10^{-3}$. Обнаружена тенденция к некоторой депрессии геохим. роли U для большинства проб порфировидных гранитов кировоградского типа и для некоторых гранитов житомирского типа. В то же время для гранитов комплекса и особенно порфировидных разностей характерно повышенное содержание Th и, по-видимому, TR, выражающееся в монацитности. Разнообразие в содержании радиоактивных элементов обусловлено местными геохим. особенностями формирования отдельных интрузий. Глубокий эрозионный срез подавляющего большинства интрузий сопровождался уничтожением перспективных в смысле локализации уранового оруденения, участков кровли и вмещающих пород. Однако в сохранившихся блоках метаморфич. пород не исключена возможность нахождения интересных проявлений. К. Богородицкий

54204. Магматические комплексы южного склона Гиссарского хребта и некоторые вопросы петрологии и металлогении. Баратов Р. Б., Тр. АН ТаджССР, 1956, 58, 3—48

Магматические породы подразделены на 2 группы: породы среднекарбонового и породы условно пермского возраста. Первые представлены гранодиорит-порфирами, гранодиоритами и кварцевыми диоритами, аплитовидными гранитами. Вторые — эффузивными породами кислого состава (кварцевые порфиры, фельзиты, дациты и их туфы), красными гранитами, жильными порфиритами, диабазами и лампрофирами. По хим. составу продукты наиболее ранней вулканич. деятельности близки к базальтам. Для последующих образований характерно увеличение содержания K_2O, SiO_2 и уменьшение кол-в Na_2O, Al_2O_3, CaO, MgO, Fe_2O_3 от ранних к более поздним фазам. Продукты пермской магматич. деятельности сходны по составу со среднекарбоновыми гранитоидными породами и занимают промежуточное положение между известково-щел. и щел. породами. Со скарнами южного склона Гиссарского хребта связаны оруденения W, Sn, As, F и др. Практич. значение имеют два первые. Приведены результаты хим. анализов 101 образца пород. Ю. Шуколюков

54205. Самородная медь в фонолитовом стекле. Веген (Gedegen koper in fonolietglas. Wegen G. van der), Leidse geol. meded., 1955 (1956), **20**, 207—213 (голл.; рез. франц.)

К юго-востоку от Тинерхира (Западное Марокко) в толщах туфов обнаружены фонолитовые стекла, содержащие самородную медь в тонкодисперсном состоянии. Образование этих стекол относится к плиоценовому периоду вулканич. деятельности. Со стеклами ассоциируют вулканич. лавы, состав которых варьирует от фонолита до анкаратрита. Предполагается, что самородная медь образовалась при извержении в результате захвата обломков боковых пород, богатых сульфидами Cu, и последующего восстановления этих сульфидов восходящими газами. Л. Афанасьева

54206. Нахождение и возраст чевкинита из фаялитокварцевого сиенита Девил'с-Слайд около Старка, Нью-Гэмпшир. Джафф, Эванс, Чапман (Occurrence and age of chevkinite from the Devil's Slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire. Jaffe Howard W., Evans Howard T., Jr, Chapman Randolph W.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 5-6, 474—487 (англ.)

Описан чевкинит из круглой дайки сиенита. Модальный состав породы (в об. %): микропертит 77,3, плагиоклаз 2,7, кварц 13,9, геденбергит 1,8, роговая обманка 0,5, фаялит 3,1, чевкинит 0,2, биотит 0,2, апатит 0,1, циркон 0,1, магнетит + пирит 0,1. Кристаллографич. константы чевкинита: $C2/m$, $C2$ или Cm; элементарная ячейка — a_0 13,56, b_0 5,82, c_0 11,21 A, β 100° 45′. Хим. состав (в %): SiO_2 20,15, TiO_2 17,81, Al_2O_3 2,08, Fe_2O_3 1,22, Nb_2O_5 0,05, FeO 11,11, MgO 0,35, MnO 0,28, CaO 3,20, Ce_2O_3 20,74, La_2O_3 11,6, Pr_2O_3 1,6, Nd_2O_3 5,8, Sm_2O_3 0,7, Gd_2O_3 0,5, Y_2O_3 0,5, ThO_2 1,0 H_2O 0,90, сумма 99,59. Содержание U и Pb — соответственно 0,0186 и 0,0098%. Возраст минерала по методу Pb — α-активность — 207 млн. лет, из суммы Pb, U, Th — 208 млн. лет. Возраст циркона из этой же породы — 227 млн. лет. Р. Хмельницкий

54207. Апатит из пегматитовых жил бассейна речек Горного и Гнилого Тикичей. Рябоконь С. М. (Апатит із пегматитовых жил басейну річок Гірського та Гнилого Тікичів. Рябоконь С. М.), Геологічний ж., 1956, **16**, № 4, 53—60 (укр.; рез. русск.)

Установлены две разновидности апатита в пегматитах, генетически связанных с серыми антоновскими гранитами. Хим. состав нормального голубовато-зеленого апатита (по двум анализам, в %): SiO_2 0,96; —; Al_2O_3 0,4; —; Fe_2O_3 1,09; —; MgO 1,03; —; MnO 0,67; 0,75; CaO 51,94; 54,70; TR_2O_3 0,90; —; P_2O_5 40,90; 42,13; F 3,17; 3,18; Cl 0,44; 0,06; H_2O^- 0,06; 0,09; H_2O^+ 0,16; —; нерастворимый остаток —, 0,51; сумма (с поправкой на F + Cl) 100,29, 100,08. Состав малофосфатного бесцветного апатита (в %): SiO_2 0,84, Al_2O_3 0,32, Fe_2O_3 0,59, MgO 0,94, MnO 0,11, CaO 54,32, TR_2O_3 следы, P_2O_5 39,93, F 4,05, Cl 0,04, H_2O^- 0,4, H_2O^+ 0,18, сумма (с поправкой на F + Cl) 99,66. Приведены рентгенограмма и показатели преломления обеих разностей. Колич. содержание апатита в %: в пегматите 0,05 (приконтактовые зоны) и 0,002 (центральные части) в аплито-пегматоидных розово-красных гранитах 0,05, в серых антоновских гранитах 0,004—0,007, в плагиогранитах 0,002.

Г. Воробьев

54208. Серпентины — природные смеси хризотила и антигорита. Надь, Фост (Serpentines: natural mixtures of chrysotile and antigorite. Nagy Bartholomew, Faust George T.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 11-12, 817—838 (англ.)

Экспериментальное изучение показало, что серпентины являются хризотилом или антигоритом, либо смесью этих двух минералов. Хризотил представляет собой волокнистый минерал с показателем преломления 1,53—1,56, хим. составом $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ и примесью Al_2O_3 и Fe_2O_3 в кол-ве $2{,}9 \pm 1{,}9\%$. Антигорит — пластинчатый минерал с показателем преломления 1,56—1,58, при том же хим. составе содержит $6{,}5 \pm \pm 2{,}9\%$ Al_2O_3 и Fe_2O_3. Результаты рентгеновского анализа продуктов, полученных при действии HCl (1 : 1) на хризотил и антигорит, а также хим., оптич. и термич. анализы доказывают, что свойства всех разностей серпентинов лежат между свойствами конечных членов ряда — хризотила и антигорита. А. Кудряшова

54209. Состав актинолита. Хаттон (The composition of an actinolite. Hutton C. Osborne), Acta crystallogr., 1956, 9, № 3, 231—232 (англ.)

Проведен повторный хим. анализ образцов актинолита (I) одного из месторождений Новой Зеландии (Hutton C. O., Geol. Mem. N. Z., 1940, 5, 15). При обработке данных анализа I было установлено, что лучший баланс валентностей достигается в том случае, если допустить, что часть OH, замещая атомы O, входит в кремнекислородный радикал — ленты [Si_4O_{11}]. Результаты хим. анализа подтверждают предположение о роли гидроксила в I, сделанное при структурном исследовании минерала (РЖХим, 1957, 40399), и находятся в соответствии с характером дегидратации минерала при нагревании. Ю. Пятенко

54210. Связь между содержанием микроэлементов в серпентинах и их геологическим происхождением. Фост, Мурата, Фейи (Relation of minor-element content of serpentines to their geological origin. Faust George T., Murata K. J., Fahey Joseph J.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, № 5-6, 316—320 (англ.)

Химическим, термич., рентгеноскопич. и спектрографич. методами изучено 20 образцов серпентина из США (16), Европы и Азии. Образцы разделены на 2 группы: 1) ультраосновные породы, включающие минералы серпентиновой группы (9 образцов); 2) породы метаморфич. происхождения (11 образцов). Определены спектрографически следующие элементы: Ni, Cr, Co, Sc, Cu, B, Mn, Ti, Zr, Al, Ca, Ba, Zn, Ge, Ga, As, V, Na, Be. В 8 образцах определен Hg. Содержание Ni, Cr, Co, Cu, Sc, B, Ti, Mn представлено графически. Авторы считают, что изучение микроэлементов играет определяющую роль для исследования генезиса минералов. Группу 1 можно легко отличить от группы 2 по содержанию Ni ($> 0{,}01\%$), Cr, Co, Sc, группу 2 — по кол-ву B. Содержание микроэлементов в серпентинах в общем отражает состав материнских пород. Р. Хмельницкий

54211. К вопросу об образовании саксонских месторождений, в частности по краевому разлому Тюрингского леса. Эльснер (Zur Frage der Entstehung der saxonischen Lagerstätten, speziell auf den Randspalten der Türinger Waldes. Oelsner Oscar), Geologie, 1956, 5, № 8, 685—694 (нем.)

54212. К минералогии низкотемпературных месторождений Южной Ферганы. Федорчук В. П., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 111—120

Установлено, что чернеющая киноварь содержит десятые доли процента Se. Почернение связано с действием УФ-лучей и вызывается разложением поверхностного слоя с выделением мельчайших капелек металлич. ртути. В ряде случаев киноварь в окислительной среде неустойчива: переотлагается с образованием порошковой киновари, выщелачивается, оставляя следы каломели или пленки металлич. ртути. Рассмотрен характер околорудных изменений во вмещающих известняках. А. Попов

54213. О гидросиликатах магния хребта Окур-Тау. Протодьяконова З. М., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 73—91

Описаны гидросиликаты Mg (с приведением хим., термич. и рентгеновских анализов) одного из районов Кураминских гор. Район сложен палеозойскими известковыми породами, пронизанными мелкими интрузивными телами преимущественно кислого состава. Результаты хим. анализа минералов (в %): гелевидный серпентин — SiO_2 39,30, Al_2O_3 0,91, Fe_2O_3 0,67, MnO 0,22, CaO 0,50, MgO 41,67, SO_3 1,92, H_2O^- 2,6, H_2O^+ 12,48, сумма 100,36; TiO_2, K_2O, Na_2O и P_2O_5 отсутствуют: девейлиты (3 образца) — SiO_2 40,34; 42,16; 40,40; TiO_2 0,00; 0,50; 0,00; Al_2O_3 5,40; 5,60; 1,52; Fe_2O_3 0,00; 0,1; 0,25; FeO 0,18; 0,36; не опр.; MnO 1,40; 0,40; 0,034; CaO 0,60; 4,00; 2,00; MgO 31,21; 35,85; 39,86; K_2O 0,12; 0,18; 0,00; Na_2O 3,80; 3,34; 0,17; SO_3 не опр.; не опр.; 0,27; H_2O 17,41; 16,85; 16,23; сумма 100,44; 100,20; 100,734; парасепиолит — SiO_2 50,60; Al_2O_3 0,36; Fe_2O_3 2,38; MnO 2,26; CaO 0,84; MgO 23,12; $Na_2O + K_2O$ 0,43; P_2O_5 0,16; SO_3 0,48; п. п. п. 19,40; сумма 100,03; сепиолит с примесью кальцита — SiO_2 48,20; Al_2O_3 1,86; Fe_2O_3 1,44; CaO 8,10; MgO 21,00; SO_3 0,27; H_2O^- 1,20; H_2O^+ 12,70; CO_2 6,10; сумма 100,57; Na_2O и K_2O отсутствуют. Обсуждаются возможные процессы минералообразования, включающие высокотемпературные (в том числе гидротермальный) и низкотемпературные этапы. Г. Воробьев

54214. К вопросу о генезисе глинистых минералов при выветривании первичных минералов. (Экспериментальные исследования). Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М., Тр. почв. ин-та АН СССР, 1956, т. 51, 98—157

Изучено воздействие воды и водн. р-ров на первичные минералы (слюды и полевые шпаты), применялись электродиализ и экстрагирование продолжительностью 1730 час. Помимо хим. анализов, применяли рентгеноскопич., электронографич. и физ.-хим. исследования. Получены кривые выноса окислов, образования некоторых вторичных глинистых минералов (из мусковита — гидромусковит, из биотита — гидробиотит, гидрогетит и т. п.). В условиях взаимодействия продуктов выщелачивания получены следующие минералы: опал, халцедон, слюда, иногда с минералами монтмориллонитовой группы. Библ. 164 назв. А. М.

54215. Закономерности распространения глинистых минералов в главнейших типах почв СССР. Горбунов Н. И. В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 2-я комис. Химия почв. М., 1956, 39—60 (русск.), 61—73 (франц.)

Из 25 образцов почв, развитых в разных климатич. зонах, на изверженных и осадочных породах, выделена отмучиванием фракция $< 0{,}001$ *мм* и изучена с помощью рентгенографич., термич., электронномикроскопич. и физ.-хим. методов. Наиболее распространенные глинистые минералы — бейделлит и гидрослюды; минералы группы каолинита в качестве преобладающих встречаются реже. В подзолистых и тундровых почвах преобладают бейделлит и аморфные в-ва, иногда минералы полуторных окислов; в черноземах на лессовидных и покровных суглинках — бейделлит; в черноземе на красноцветной палеогеновой глине — минералы каолинитовой группы и аморфные в-ва; в почвах субтропиков и тропиков — минералы каолинитовой группы и полуторных окислов; в почвах пустынь и полупустынь — гидрослюды, иногда в смеси

с бейделлитом; в желтоземно-подзолистых почвах на осадочных породах — смесь минералов каолинитовой группы с бейделлитом. Присутствие характерных глинистых минералов в разных типах почв зависит от многих факторов: климата, возраста, растительности, первичной породы и др. Л. Афанасьева

54216. **Инфракрасное излучение белых песков из Национального Парка Белых Песков, Нью-Мексико. Белл, Эйснер** (Infrared radiation from the white sands at White Sands National Monument, New Mexico. Bell Ely E., Eisner Leonard), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 4, 303—304 (англ.)

Сняты ИК-спектры излучения гипсовых песков и неба в Национальном Парке. Спектр излучения неба характеризуется наличием водяных паров (области 6μ и 16—20μ), CO_2 (15μ) и озона (10μ); спектр излучения песка имеет резкий максимум при 8,75μ и минимум при 9μ (за счет остаточного излучения). При этой длине волны излучающая способность песка понижается, а отражательная способность возрастает. А. Чемоданов

54217. **О различии между электрическими свойствами пирротина и рудных осадков. 1 сообщение. Различия в электрическом удельном сопротивлении пирротина и рудных осадков. Такэнака** (磁硫鉄鑛の電氣的特性と鑛床. 第 1 報. 武中俊三), 日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, **72**, № 818, 431—437 (японск.; рез. англ.)

54218. **К петрографической характеристике известковых сталактитов из некоторых пещер в центральной части Кизеловского каменноугольного бассейна. Чирвинский Н. П.**, Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1956, **10**, № 2, 71—77

54219. **Опыт инженерно-геологической оценки участка с карстом в гипсоносных породах. Скворцов Г. Г.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 150—159

54220. **Распределение различных форм серы и железа в девонских породах центральной части Русской платформы как показатель геохимических условий осадконакопления. Родионова К. Ф., Подольская Е. В.**, Тр. Всес. нефтегаз. н.-и. ин-та, 1956, вып. 9, 139—164

Определено содержание в породах девона трех форм Fe (окисного, закисного, пиритного) и трех форм S (сульфатной, элементарной и пиритной) по пяти скважинам (Редкино, Поваровка, Серпухов, Тула и Калуга). Отдельные стратиграф. слои опробованы по литологич. разностям, всего 100 образцов. Изучение распределения форм S и Fe приводит к выводу, что геохим. условия в отдельных районах подмосковной синеклизы на протяжении верхнего и среднего девона неоднократно менялись. Но все же в западной части синеклизы преобладали слабо восстановительные условия, иногда приближаясь к окислительным, а в южном крыле преобладали восстановительные процессы. Авторы разделяют точку зрения Н. М. Страхова, что соотношение различных форм Fe определяется кол-вом в осадках органич. в-ва и реакционной способностью железа. М. Яншина

54221. **Месторождение бокситов Цзыбо. Чжи-Чжэн Е.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1956, № 10, 228—234 (рез. кит.)

Бокситовое месторождение приурочено к нижней части среднего карбона и песчано-глинистой и угленосной свитам перми во впадине, расположенной на Северо-Китайской платформе и примыкающей к периферич. части древнего массива Цаяо-ляо. Выделены 3 ассоциации минералов: 1) обломочные — кварц, полевой шпат, турмалин, циркон, сфен, рутил; 2) сингенетические — каолин, диаспор (частично бёмит), шамозит, гиббсит, пирит, гётит, серицит и, возможно, органич. минералы; 3) эпигенетические — каолин, серицит, диаспор, шамозит, гётит, пирит, халцедон, гипс, гематит, кальцит. Выделено 4 типа руд: диаспор-каолин-глинистый, каолин-диаспор-шамозитовый, каолин-диаспор-бокситовый и бокситовый с каолином и диаспором. Пределы хим. состава (в %): Al_2O_3 32—70; SiO_2 7,44; FeO + Fe_2O_3 0,70—16,35; TiO_2 1,40—3,35; CaO 0,02—2,5; п. п. п. 7,18—15,07. Спектральным анализом установлено присутствие Mg, K, Mn, C, S, V, Sb, Pb, Zr и следы Cu, Cr, Ni, Zn, Ca. Р. Хмельницкий

54222. **Изучение процесса образования глины на рисовых полях. I. Изменение в течение года содержания в почвах двуокиси кремния и окиси алюминия, растворяющихся в разбавленных растворах карбоната натрия. Утияма, Оникура** (Clay formation in paddy Soils. I. Variation of Silica and alumina. Soluble in dilute sodium carbonate Solution during a year. Uchiyama, Onikura), 日本土壤肥料學雜誌, Нихон додзё-хирёгаку дзасси J. Sci. Soil and Manure, Japan, 1955, **25**, 291—298 (японск.; рез. англ.)

Изучено изменение содержания в почвах Al_2O_3 и SiO_2, растворяющихся в 2 и 0,5% р-ре Na_2CO_3. Через 2 недели после начала ирригации кол-во геля SiO_2 и Al_2O_3 уменьшается из-за связывания SiO_2 и Al_2O_3 и образования новой глины. Летом, в связи с повышением т-ры происходит разложение новообразованной глины и вследствие этого кол-во SiO_2 и Al_2O_3 в р-ре Na_2CO_3 увеличивается. С августа по октябрь кол-во SiO_2 уменьшается, а Al_2O_3 медленно возрастает. Уменьшение кол-ва SiO_2 в это время связано с превращением в кварц или кристобаллит. С октября по февраль выветривания минералов не происходит, но глина продолжает образовываться. На основании изменения соотношения SiO_2/Al_2O_3 показано, что необходимое рису кол-во SiO_2 доставляется с помощью капиллярной воды.

Chem. Abstrs., 1955, 49, 9202. Yutaka Kamoshita

54223. **Изучение процесса образования глины на рисовых полях. 2. Коллоидные глинистые минералы в кислых почвах рисовых полей. 3. О глинистых минералах кислых почв рисовых полей. Утияма, Оникура** (水田土壤に於ける粘土の生成に關する研究.第 2 報. 酸性水田土壤の膠質粘土鑛物に就いて.第 3 報.酸性水田土壤の粘土礦物に就いて. 內山修男, 鬼鞍豊), 日本土壤肥料學雜誌, Нихон додзё-хирёгаку дзасси, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 1955, **26**, № 8, 318—322; 956, **26**, № 11, 471—476 (японск.; рез. англ.)

2. Колл. фракции (см. пред. реф.) (< 0,15μ), отделенные центрифугированием, были подвергнуты хим., дифференциальному термич. и рентгеновскому анализам. Хим. состав после нагрева при 110° и прокаливания при 450° (соответственно, в %): SiO_2 48,01; 52,86; Al_2O_3 30,66, 33,08; Fe_3O_4 8,28; 8,99; MgO 0,83; 0,91; CaO 0,07; 0,08; K_2O 0,32; 0,38, H_2O + 11,22; 4,30; сумма 100, 42; 100,60; MnO и P_2O_5 отсутствуют, Na_2O и TiO_2 не определялись. Основные колл. минералы представлены группой монтмориллонита и членами со смешанной трехслойной структурой.

3. Три фракции глинистого в-ва (< 0,6μ, 0,6—1,0μ, 1,0—2,0 μ), выделенные из поверхностного слоя кислых (pH = 4,9) аллювиальных почв рисового поля, были подвергнуты хим. дифференциальному термич. и рентгенографич. анализам. Результаты хим. анализа в порядке увеличения размера частиц (в %): SiO_2 46,37, 55,84, 62,26; Al_2O_3 31,60, 25,57, 21,42; Fe_2O_3 + FeO 7,59, 6,64; 5,69; MgO 0,61; 1,23; 1,0; 1,0; CaO следы; 0,25; 0,37; K_2O 1,35, 1,0, 1,23; H_2O 12,46, 8,25, 7,08; P_2O_5 и TiO_2 не обнаружены. В колл. фракции преобладают галлуазит, вермикулит и иллит. С увеличением размера частиц начинают доминировать: кварц, кристобаллит и минералы типа палыгорскита. В грубой фракции содержатся небольшие кол-ва слюд и полевых шпатов. Л. Л.

54224. Лабораторные исследования фосфатного режима некоторых почв Ленкоранской зоны Азербайджанской ССР. Аскинази Д. Л., Тр. Почв. ин-та, АН СССР, 1957, **50**, 379—385

54225. К вопросу об уменьшении поглощения фосфора в уксуснокислой вытяжке из почв. Аскинази Д. Л., Гинзбург К. Е., Тр. Почв. ин-та. АН СССР, 1957, **50**, 358—378

54226. Гумус главнейших типов почв СССР, его природа и пути образования. Кононова М. М. В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 2-я комис. Химия почв. М., 1956, 3—21 (русск.), 22—38 (нем.)

54227. О происхождении решетчатой структуры халькопирита в борните. Такэути, Намбу (On the genesis of chalcopyrite lattice in bornite. Takeuchi Tsunehiko, Nambu Matsuo), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 1, 31—44 (англ.)

Получены структуры борнит-халькопиритовых сростков при т-рах 100—500°. Найдены зависимости кол-ва выделенного халькопирита (I) от т-ры нагревания и состава исходного образца; определены т-ры образования различных структур и т-ра их исчезновения (450°). Рентгенографически доказано присутствие I и в ненагретых образцах борнита. Авторы считают, что содержащиеся в борните ультрамикроскопич. частицы I с повышением т-ры собираются в микроскопич. агрегаты; их исчезновение выше 450° обусловлено диффузией **I**, с образованием твердого р-ра его в борните. Описанное явление позволяет считать процесс агрегации микроскопич. частиц минералов новым генетич. фактором образования кристаллографич. текстур, имеющим существенное значение для анализа парагенезиса, гидротермального метаморфизма и термальной истории образования руд. Л. Афанасьева

54228. О некоторых закономерных особенностях строения толщи метаморфических пород докембрия Курской магнитной аномалии (КМА). Плаксенко Н. А., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 3, 505—508

Приведены особенности минералогич. состава и содержание основных компонентов. Г. Воробьев

54229. Радиоактивное равновесие в древних морских отложениях. Брегер (Radioactive equilibrium in ancient marine sediments. Breger Irving A.), Geochim. et cosmochim. acta. 1955, **8**, № 1-2, 63—73 (англ.)

Исследованы связанные с нефтяными месторождениями морские осадочные отложения Техаса, Миссисипи, Калифорнии и Мичигана, представленные известняками, песчаниками, глинистыми сланцами различного возраста. Кол-во U (в %): в известняках $3 \cdot 10^{-4}$, песчаниках и сланцах $23 \cdot 10^{-4}$, в сланцах — источниках нефти $14 \cdot 10^{-4}$ и $17 \cdot 10^{-4}$. Эти данные несколько выше приведенных в литературе. Содержание U в некоторых типах пород в 14—17 раз превосходит содержание Th, но ни в одном случае нет обратного соотношения. Фактор конц-ии U в морских бассейнах непостоянен, он возрастает вблизи континентальных отложений, богатых U. Но это не характерно для Th, с чем связано его более постоянное содержание в морских отложениях. Отношение Ra, эквивалентного U (вычисленного теоретически), к Ra, определенному счетчиком, приближается к единице, с максим. отклонением 11%. Таким образом, во всех исследованных породах сохраняется радиоактивное равновесие. И. Липова

54230. Исследование миоцен-олигоценовых отложений Азербайджана методами спектрального анализа. Исраелян А. Д., Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1956, вып. 4, 335—345

Произведены полуколич. и колич. спектральные анализы ~3000 образцов из отложений майкопа, чокрака, карагана и сармата. Определялись Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Ti, V, Cr, Ni, Cu и Mn. Различие в содержании и соотношении некоторых элементов позволяет производить отбивку этих горизонтов по результатам полуколич. анализа. Р. Хмельницкий

54231. Исследование железистого пиккерингита. Еникеев М. Р., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 53—57

В зоне окисления безымянного месторождения в Кураминских горах на стенках древних выработок обнаружен пиккерингит в виде натеков и корок белого, слегка желтоватого цвета. Ассоциирующие минералы: гидроокислы Fe и Mn, церуссит, малахит, азурит, кальцит, гипс, госларит, линарит, аурихальцит, смитсонит и кокимбит. Образование пиккерингита связывается с воздействием H_2SO_4, выделяющейся при окислении пирита, на магнезиальные породы. Хим. состав (в %): SiO2 0,74, Al_2O_3 10,20, Fe_2O_3 2,45, FeO 1,78, MnO 0,95, MgO 4,30, CaO 0,60, Na_2O 0,58, K_2O 0,17, SO_3 34,30, H_2O 43,56, сумма 99,63. Спектральный анализ дополнительно открыл: Cu и Zn — средние линии Ni и Zr — следы. Ф-ла: $1{,}2(Mg, Fe^{2+}, Mn)SO_4 \cdot (Al, Fe^{2+})_2SO_4 \cdot 21H_2O$. Получены кривые нагревания, обезвоживания и выделения SO_3. Определены простейшие физ. свойства и оптич. константы. Г. Воробьев

54232. Диккит из песчаников в северной части Англии и Северном Уэльсе. Смитсон, Браун (Dickite from sandstones in northern England and North Wales. Smithson Frank, Brown George), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 236, 381—391 (англ.)

Приведены результаты микроскопич., рентгеноструктурного и дифференциального термич. анализов диккита из нижнекаменноугольного отдела, жернового песчаника (намюр) и среднеюрских отложений. Г. В.

54233. К характеристике люминесцентных свойств углей различных марок. Родионова К. Ф., Штернберг Л. Е., Грибкова Н. Г., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 6, 1290—1292

Изучено 14 образцов углей различных марок главным образом из Донбасса. В качестве р-рителей нейтр. битуминозных компонентов применен петр. эфир, бензол и хлороформ, для кислых битуминозных и гуминовых в-в—ацетон, спирто-бензол и 2%-ный р-р NaOH. Кол-во свободных гуминовых в-в повышается от лигнита (12%) к бурым углям (18%) и резко уменьшается (0,9—0,4%) в газовых каменных углях. Максимум наиболее кислых компонентов, извлекаемых спиртобензолом, характеризует малометаморфизованные каменные угли; максимум циклич. кислородсодержащих соединений, извлекаемых ацетоном, характеризует угли, более метаморфизованные. Последние содержат также и большое кол-во в-в, извлекаемых хлороформом; в то же время значение спирто-бензольного экстракта в них сильно уменьшилось. Преобладающее кол-во нейтр. битуминозных в-в при высоком абс. их значении установлено в углях первично-жирных и коксовых при одновременном резком уменьшении в них кислых битуминозных компонентов. В тощем угле отмечается общее падение содержания битуминозных в-в. Р. Хмельницкий

54234. Окислительно-восстановительные обстановки и органическое вещество отложений девона Волго-Уральской области. Гуляева Л. А. В сб.: Нефтегазоносность Урало-Волжск. обл., М., АН СССР, 1956, 242—245

В основу исследований положено представление об органич. и минер. компонентах породы как о связанных между собой и закономерно взаимодействующих окислительно-восстановительных системах. В условиях окислительной и субокислительной среды, сопряженной с крайней бедностью органич. углерода, величина C/N не превышает 3—6, а содержание битумов в

среднем составляет 0,03%; в слабо восстановительной и восстановительной среде величина C/N в среднем равна 16, а содержание битумов 0,05—0,07%; в резко восстановительной среде C/N достигает 33, а содержание битумов до 0,3%. Общей характерной чертой органич. в-ва всех исследованных пород девона является отсутствие гуминовых к-т. Р. Хмельницкий

54235. **Карбонатные конкреции угленосных отложений как показатели фациальных условий осадконакопления. Зарицкий П. В.** Докл. АН СССР, 1956, 110, № 4, 634—637

Изученные карбонатные конкреции (КК) по морфологии, хим. составу и условиям залегания разделены на 3 группы: 1) КК, приуроченные к морским и переходным фациям надугольных частей отложений; в хим.-минералогич. отношении КК образуют непрерывный ряд с высоким содержанием $CaCO_3$ для нормально-морской обстановки и преобладанием $FeCO_3$ по мере опреснения водоема и перехода к лагунно-болотным условиям; 2) КК угольных пластов; их состав зависит от характера фаций кровли; их образование связывается с инфильтрацией в торфяники иловых р-ров; 3) КК, расположенные в почве и подпочве угольных пластов; минералогич. состав КК почвы (сидерит, каолинит, пирит) говорит о связи с вмещающими породами — отложениями болот и лагун. В КК отложений подпочвы преобладание карбонатов Ca или Fe свидетельствует о морском или переходном к континентальному генезисе отложений. Установлено, что степень конц-ии хим. элементов в конкрециях зависит от их миграционной способности в осадках различного генезиса: для Fe и P максим. интенсивность миграции установлена в бескарбонатных осадках лагунного происхождения (конц-ия Fe в КК по сравнению с вмещающими породами в 6,0—9,8 раза больше, P в 11,5 раза); в морских же осадках их подвижность резко снижается (Fe в 0,5—2,4 раза, P в 2,0—2,7 раза). Формирование КК происходило в незатвердевшем обводненном осадке за счет выпадения конкрециообразующих минералов из иловых р-ров. В сложении КК принимали участие Mn, P, Ba, Sr, Ti, V, Co, Ni, Cr, Cu. Л. Флерова

54236. **Состав органического вещества в морских осадочных образованиях. Предварительные данные по распределению углеводородов в котловинах Южной Калифорнии. Орр, Эмери** (Composition of organic matter in marine sediments: preliminary data on hydrocarbon distribution in basins off southern California. Orr Wilson L., Emery K. O.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67, № 9, 1247—1257 (англ.)

С целью исследования процесса нефтеобразования изучены 5 кернов, взятые из 3 различных котловин на глубине 600—982 *м*. Возраст по радиоуглероду двух из них: 2380 ± 230 и 12 750 ± 500 лет. Скорость образования отложений 0,064 и 0,044 *см* в год соответственно. Углеводороды составляют 2,3—18,6% от экстрагируемого и 0,05—0,64% от всего органич. в-ва. Содержание на сухое осадочное в-во (в 10^{-4} % для 2 образцов): органич. в-во 52 800—48 600, парафины и нафтены 27—97, ароматич. углеводороды 33—149, асфальтовые углеводороды 520—1330. В результате пиролиза осадочных образований (500° по Фишеру) 7—9% органич. в-ва превращается в нефть. Осадочные образования в самой мелкой котловине содержат наибольшее кол-во материала, растворяющегося в органич. р-рителях, и наибольшее содержание углеводородов, несмотря на миним. содержание органич. в-ва. Соотношение углеводородов и более сложных в-в, выделенных из этих образований, отличается от соотношения их в нефти. Эта разница может быть результатом дальнейших изменений и фракционировки при миграции. Р. Хмельницкий

54237. **Изучение природы органического вещества в лесных почвах йодометрическим методом. Асахи** (A study on the nature of organic matter in forest soils with the hypoiodite method. Asahi Masami), 日本林學會誌, Нихон рингаккайси, J. Japan Forest. Soc., 1956, 38, № 6, 219—222 (англ.; рез. японск.)

Определение органич. углерода в различных типах лесных почв проводилось йодометрич. методом. Разница между значениями для р-ра с пробой почвы и для холостого р-ра обозначается как коэф. активности (КА). Гумусовый материал обрабатывался 1% оксалатом Na, 1%-ацетатом Na и затем 1 н. $MgSO_4$ разделялся на гуминовые кислоты двух типов, различных по окисляемости. Приведенный табличный материал показывает, что КА для лесных, болотистых, вулканич. почв отличны и зависят от процессов формирования гумуса в различных типах почв. Л. Флерова

54238. **Определения магния в почвах Дании. Енсен, Хенриксен** (Om magnesiumbestemmelser i dansk jord. Beretning gra Statens Forsogsvirksomhed i Plantekultur. Jensen H. L., Henriksen Aaage), Tidsskr. planteavl 1955, 58, № 3, 396—420 (датск.; рез. англ.)

Для определения Mg в почвах Дании использованы два метода: хим. (после обменного выделения Mg хлористым аммонием); 2) проба на *Aspergillus niger*. Оба метода дали близкие результаты, но на известковых почвах (pH 8 и выше) биологич. проба показывает в два-три раза большие результаты. Содержание Mg в почвах Дании колеблется от $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}4 \cdot 10^{-1}$%. Самые высокие кол-ва Mg соответствуют гумусовым и засоленным болотистым почвам. Среднее содержание Mg в почвах (в %): песчаные $2{,}5 \cdot 10^{-3}$—$1{,}0 \cdot 10^{-2}$, известковые $5{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ и некоторые гумусовые $8{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}4 \cdot 10^{-1}$. Установлено, что Mg связан с глинистой силикатной частью почвы и меньше с гумусом. Д. Малюга

54239. **Гистограммы радиоактивности атмосферных осадков. Стыро Б. И., Гарбаляускас Ч. А.**, Liet. TSR mokslu Akad. darbai, Тр. АН ЛитССР, 1956, 5Б, 33—40 (рез. лит.)

Изучалась радиоактивность атмосферных осадков для обложных и ливневых дождей. Собранные на фильтровальной бумаге капли дождя приводились в контакте с фотопластинками типа А—2, чувствительными к α-лучам. Экспозиция пластинки длилась 2 суток, затем пластинка менялась и вновь экспонировалась 20—25 суток; пластинки проявлялись сразу же после прекращения экспозиции. При отождествлении длин пробегов α-частиц с элементами, излучающими α-лучи соответствующих энергий, установлено: 1) в числе в-в, составляющих радиоактивность осадков, находятся в-ва короткого и длинного периода полураспада; 2) в осадках находится целый ряд радиоактивных α-излучающих в-в (Io, Th, ThX, AcX, RdTh, Ra, UF и др.). Поэтому принятая в литературе оценка радиоактивности осадков по Rn является не полной, так как $\leqslant 30$% α-треков принадлежат к этой группе; 3) природа радиоактивности осадков постоянна как для ливневых, так и для обложных дождей и не зависит от размеров капель, т. е. механизм активирования больших и малых капель общий. Л. Матвеева

54240. **Радиоактивная сера, образованная действием космических лучей в дождевой воде. Гоэл** (Radioactive sulphur produced by cosmic rays in rain water. Goel P. S.), Nature, 1956, 178, № 4548, 1458—1459 (англ.)

Исследовано 4 образца дождевой воды из Банараса и Кодайканал (Индия), в которых обнаружен радиоактивный изотоп S^{35}, возникший в результате расщепления атмосферного Ar под действием космич. лучей. Средняя конц-ия S^{35} составляет 1,9 распада в

1 мин. на 1 *л*. Число атомов S^{35} в 1 *см*³ дождевой воды 100—1175. И. Задорожный

54241. Принципы комплексного нефтепоискового изучения подземных вод. Гуревич М. С., Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 18, 184—197

Приведена таблица прямых и косвенных признаков газонефтеносности. Число прямых признаков мало́. Косвенные признаки приобретают надежное поисковое значение при комплексном изучении газового, солевого и бактериального состава подземных вод, их пространственного изменения с учетом геологич. и гидрогеологич. условий территории. Примером этого положения является: 1. Отношение He : Ar обычно увеличивается с глубиной, возрастом, закрытостью структуры, минерализацией воды, но могут быть отступления: He может уменьшаться на глубине, как унаследованное явление от периода раскрытости структуры; иногда Ar может увеличиваться при повышенном содержании K, при его радиоактивных превращениях. 2. Нафтеновые к-ты в повышенных кол-вах содержатся в нефтяных водах, но только в щелочных, так как они могут переходить в р-р в щел. среде, и поэтому нафтеновых к-т нет в хлоркальциевых водах. М. Яншина

54242. Газогидрохимические показатели нефтегазоносности. Белякова Е. Е. В сб.: Нефтегазоносность Урало-Волжск. обл. М., АН СССР, 321—336

С целью установления рационального комплекса газогидрохим. показателей нефтегазоносности в Урало-Волжской области изучались: полный хим. состав вод, содержание нафтеновых к-т, газонасыщенность, состав растворенных газов и присутствие микроорганизмов, а также состав нефти, литология, фациальная изменчивость и проницаемость вмещающих пород. Исследования проводились в контуре нефтеносности по разным горизонтам и за пределами контура. По глубине выявлено 3 группы вод с различными гидрохим., бактериологич. и газовыми показателями. Образование этих групп объясняется разной геологич. историей горизонтов, которые по разному подвергались воздействию внешних факторов. Компоненты, генетически связанные с нефтью, максимально сосредоточиваются в подошвенных и приконтурных водах, а компоненты, образующиеся за счет окислительно-восстановительных процессов, дают максимум в 0, 5 *м* от контура. Кол-во остальных компонентов колеблется в широких пределах. М. Элинсон

54243. Метаморфизм природных вод в коре выветривания. 2. 3. Чеботарев И. И. (Metamorphism of natural waters in the crust of weathering—2. 3. Chebotarev I. I.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 8, № 3, 137—170; 8, № 4, 198—212 (англ.)

2. Обработаны статистич. данные (в основном по литературным источникам) по солевому составу воды подземных вод, связанных с различными геологич. условиями: осадочными, метаморфич., изверженными породами, нефтяными и металлич. месторождениями и др. Частота значений, составляющая 50%, взята как типичная для данного вида вод и аналогичных условий. Напр., для Большого Артезианского Бассейна Австралии напорные воды разделяются по сумме солей (в *мг/л*) на 2 фации: слабой солености 109—13 679 и сильной солености 11487—98 539, причем в верхнем меле воды бо́льшей минерализации, чем в нижнем меле и юре.

3. Излагаются теории советских авторов (Игнатович и др.) о гидродинамич. зонах подземных вод. Часть I см. РЖХим, 1956, 32315. М. Яншина

54244. Содержание фтора в водах весеннего половодья рек засушливой зоны Казахстана. Невская А. И., Вестн. АН КазССР, 1957, № 2, 91—93 (рез. каз.)

Исследовано 600 проб воды рек на содержание F в период половодья 1954 г. (многоводного). Среднее кол-во F равно 0,13 *мг/л*, для маловодного года 0,28 *мг/л*; в реках других засушливых районов Казахстана 0,07 *мг/л*. В водах р. Талды повышено содержание F (0,88—1,1 *мг/л*) за счет сброса вод оз. Балыкты-Куль, где F содержится 6 *мг/л*. М. Яншина

54245. Об истории океана. Ревелл (On the history of the oceans. Revelle Roger), J. Marine Res., 1956, **14**, № 4, 446—461 (англ.)

Обзор существующих представлений о происхождении на земле воды, CO_2, O_2, N_2 и других соединений и сравнение их конц-ий с содержанием в атмосфере планет Марса и Венеры. Библ. 23 назв. М. Яншина

54246. Общая гидрохимическая характеристика элементов водного питания искусственных водоемов Северного Казахстана. Воронков П. П., Богородицкий А. П., Метеорол. и гидрология, 1957, № 2, 38—43

Предложен метод расчета минерализации воды в искусств. водоемах с учетом солевого состава вод, принимающих участие в питании этих водоемов, соотношения объемов поступающих вод в течение разных сезонов, испарения и расходов на водопользование и инфильтрацию. М. Яншина

54247. Химическое изучение горячих источников Бэппу (1). Микроэлементы в горячих источниках Бэппу (1). Кавакамн, Кога, Нодзаки (別府温泉の化学的研究. 第 1 報. 別府温泉の微量成分. その 1. 銅, 亜鉛, コバルト, マンガンの分布. 川上弘泰. 古賀昭人, 野崎秀俊), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 9, 1327—1332 (японск.)

Изучено 48 выходов горячих источников Бэппу. Сухой остаток вод колеблется в пределах 302—5810 *мг/л*, pH 2,0—7,4. Определено содержание Cu, Zn, Co, Mn в *γ/л*. Co содержится лишь в одном источнике (2,4). Cu колеблется в пределах 1,0—52,0 (среднее 9,6). Содержание Cu в окружающих андезитах 38 *мг/кг*. Характерным для источников Бэппу является высокое содержание Zn до 2900 (среднее 307), в 2,6 раза выше кларка и в 80 раз больше, чем в вулканич. породах. В районе «адов» — источников, бьющих с большой силой,— среднее содержание Zn в остатке увеличивается до $4,0 \cdot 10^{-2}$%. Максим. содержание Mn 6,0 *мг/л* (среднее 1,05) в 750 раз выше, чем в вулканич. породах, и в 100 раз выше, чем в морской воде. Содержание этих элементов увеличивается в районе «адов». Зависимость между этими элементами и т-рой источников, pH, содержанием Cl, SO_4 отмечена лишь в отдельных группах источников. Л. Левин

См. также: Структура минералов 53740, 53753—53756. Анализ минералов 54700—54702. Анализ минерального сырья 54736. Определение атмосферного O_3 54719. Анализ минеральных вод 54737. Неполяризующиеся электроды для океанологических исследов. 54850.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

54248. **Трансанулярный эффект в макроциклических соединениях. Гольдфарб Я. Л., Беленький Л. И.**, Успехи химии, 1957, **26**, № 3, 362—387; **Исправления**, № 5, 624

Обзор свойств и р-ций циклич. соединений, зависящих от взаимодействия «через цикл» атомов и групп, непосредственно между собой не связанных и находящихся на «противоположных сторонах» цикла. М. В.

54249. **Структура хинондонорных аддуктов. 1. Действие трифенилфосфина на *n*-бензохинон, 2,5-дихлор-*n*-бензохинон и хлоранил. Рамирес, Дершовиц** (The structure of quinone-donor adducts. I. The action of triphenylphospine on *p*-benzoquinone, 2,5-dichloro-*p*-benzoquinone and chloranil. Ramirez Fausto, Dershowitz Samuel), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5614—5622 (англ.)

Трифенилфосфин R_3P (**I**, здесь и далее везде $R = C_6H_5$) с хлоранилом (**II**), 2,5-дихлор-*n*-бензохиноном (**III**) и *n*-бензохиноном (**IV**) образует продукты присоединения (ПП) строения соответственно (**V**) [**V** состоит из ионов (**Va**) и (**Vб**)], (**VI**) [**VI** состоит из ионов (**VIa**) и (**VIб**)] и (**VII**). Авторы отвергают ф-лы, предложенные

VII а $R' = R'' = H$; **б** $R' = Cl$, $R'' = H$; **в** $R' = H, R'' = C_2H_5$; **XI** а $R' = Cl$, $R'' = R''' = H$, $Z = Cl$; **б** $R' = Cl$, $R'' = C_2H_5$, $R''' = H$, $Z = J$; **в** $R' = R'' = R''' = H, Z = Cl$; **г** $R' = R'' = H$, $R''' = C_2H_5$, $Z = J$; **д** $R' = H$, $R'' = R''' = C_2H_5$, $Z = J$.

ранее для ПП **I** к хинонам (РЖХим, 1956, 54316). **V** при гидролизе в водн. спирте образует тетрахлоргидрохинон (**VIII**) и R_3PO (**IX**) (1 : 2), а в водн. CH_3OH — **VIII** и ПП **VIII** и **IX** (1 : 2) (**X**). **X** получают также из **VIII** и **IX** (1 : 2) при сплавлении или в р-ре CH_3OH. ИК-спектры всех **X** идентичны, но отличаются от спектра смеси **VIII** и **IX** до сплавления. **X** со щелочью дает **VIII** и **IX**. При гидролизе **VI** получают (**XIa**) и ПП 2,5-дихлоргидрохинона (**XII**) и **IX** (1 : 2) (**XIII**). При щел. гидролизе **XIa** получают хлоргидрохинон (**XIV**) и **IX**. С водн. р-ром соды **XIa** дает (**VIIб**) (новый вид фосфинометиленов). Действием HCl (к-ты) на **VIIб** получают **XIa**, а с C_2H_5J — **XIб**. Сделано заключение об аналогии структур **VIIa** и **VIIб** на основании сходства их УФ-спектров. **VIIa** с HCl (к-той) дает (**XIв**), который с р-ром соды превращается обратно в **VIIa**. УФ-спектры **XIa** и **XIв** в нейтр. и щел. р-рах идентичны. **VIIa** с C_2H_5J дает (**XIг**), который с C_2H_5J в р-ре CH_3ONa дает (**XIд**), вероятно, через стадию **VIIв**. При щел. омылении **VIIa**, **XIг** и **XIд** с 5%-ным NaOH получают соответственно ROC_6H_4OR'-*n*(**XV**) (**а** $R = R' = H$; **б** $R' = H$, $R'' = C_2H_5$; **в** $R = R' = C_2H_5$). УФ-спектры всех **XI** идентичны. Поглощение в УФ-спектрах при 335 и 370 *мμ* для **VIIa** и **VIIб** в р-ре 95%-ного спирта связано с частичной протонизацией фосфинометилена. Предложен механизм р-ции **I** с хинонами. **I** с **II** реагирует как донор электронов, образуя ион **Va** и радикал-ион $R_3P^{+}\cdot$, который с **II** дает ион **Vб**. **I** с **IV** реагирует с образованием **VIIa**. При р-ции **I** с **III** образуется (**XVI**), который с **I** дает **VIa** и радикал-ион $R_3P^{+}\cdot$; последний с **III** дает **VIб**. 0,330 *г* **II** в сухом C_6H_6 добавляют к р-ру 0,352 *г* **I** в C_6H_6, через 12 час. отделяют осадок, выход **V** 0,639 *г*, т. пл. $\sim$**163°** (разл.). 0,410 *г* **V** в 35 *мл* CH_3OH + 1% воды кипятят 3 часа, CH_3OH удаляют в вакууме и осадок обрабатывают 10 *мл* C_6H_6. Не растворилось 0,088 *г* **VIII**, т. пл. 233—236°. Из р-ра C_6H_6 выделяют 0,305 *г* **X**, т. пл. 179,4—181,6° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 2,016 *г* **V** в 40 *мл* CH_3OH + 1% воды оставляют при $\sim$ 20° на несколько минут и разбавляют водой. Из осадка выделяют 1,589 *г* **X**, из р-ра — 0,398 *г* **VIII**. 1,2 *г* **V** встряхивают 1—2 мин. с 5%-ным NaOH и отделяют 0,763 *г* осадка (смесь **X** и **IX**); из р-ра при подкислении 0,440 *г* **VIII**. **X** в тех же условиях дает **VIII** и **IX** (1 : 2). **X** не изменяется от действия 10%-ной HCl. Смесь 0,250 *г* **IX** и 0,126 *г* **VIII** нагревают несколько минут при 190° в токе N_2 и получают **X**. Р-р 6 ммолей **I** в C_6H_6 смешивают в токе N_2 с р-ром 4 ммолей **III** в сухом C_6H_6, через 15 час. выделяют **VI**. По данным р-ции с $AgNO_3$ в CH_3OH **VI** содержит 1 ион Cl^-. 0,930 *г* **VI** растворяют в 25 *мл* CH_3OH + 1% воды и через 30 мин. ($\sim$ 20°) действием $CH_3COOC_2H_5$ (**XVII**) высаживают 0,335 *г* **XIa**, т. пл. 297—298° (из CH_3OH-**XVII**), а из маточного р-ра 0,515 *г* **XIII**, т. пл. 163,0—164,6° (из бзл.-петр. эф.). 0,46 *г* **VI** перемешивают 1 мин. с 5%-ным водн. р-ром NaOH, отделяют 0,2 *г* осадка (**XIII** и **IX**); из р-ра при подкислении выделяют 0,23 *г* **XIa** с примесью **XII**, пикрат **XIa** (получен в CH_3OH), т. пл. 225,0—226,5° (из водн. CH_3OH). 0,325 *г* **XIa** кипятят 12 час. с 20 *мл* 5%-ного NaOH, осадок (0,185 *г* **IX**) отделяют; фильтрат с избытком C_6H_5COCl дает 0,205 *г* дибензоата **XIV**. 0,2 *г* последнего обрабатывают 30 *мл* 20%-ного KOH в CH_3OH (15 час., $\sim$**20°**), разбавляют водой, эфиром извлекают 0,038 *г* **IX**. Суспензию 0,08 *г* **XIa** в 15 *мл* 15%-ного р-ра Na_2CO_3 в воде перемешивают 15 час., выход **VIIб** 0,060 *г*, т. пл. 249—251° (из CH_3OH-**XVII**). 0,7 *г* **VIIб** кипятят 12 час. с избытком C_2H_5J в CH_3OH, р-ритель удаляют в вакууме, **XIб** высаживают из CH_3OH **XVII**, выход **XIб** 0,675 *г*, т. пл. 217—219° (из CH_3OH-**XVII**). При встряхивании 0,63 *г* **XIII** с 25 *мл* 5%-ного NaOH получают 0,455 *г* **IX** и 0,124 *г* **XII**. Смешивают р-ры 1,25 *г* **IV** и 3,04 *г* **I** в C_6H_6, через несколько дней отделяют **VIIa**, выход 4,275 *г*, т. пл. 262—266°. **VIIa** при 60° (0,1 *мм*) в C_6H_6 дает **VIIa** $\cdot$ C_6H_6. При перекристаллизации **VIIa** из CH_3OH получают **VIIa** $\cdot$ CH_3OH, т. пл. 270—271°. При встряхивании 24 часа 0,50 *г* **VIIa** с 50 *мл* 5%-ной HCl (к-ты) получают 0,39 *г* **XIв**, т. пл. 296,5—298,5° (из CH_3OH-**XVII**). При встряхивании **XIв** с 10%-ным K_2CO_3 2 часа получают **VIIa**, пикрат (получен в CH_3OH), т. пл. 187,5—189° (из CH_3OH-воды). При встряхивании 0,45 *г* **VIIa** с 5%-ной HNO_3 несколько минут получают (**XIe**, $R' = R'' = R''' = H$, $Z = NO_3$), выход 0,40 *г*, т. пл. 276,5—278,5°. **XIe** получают из **XIв** и $AgNO_3$ в р-ре CH_3OH. 5,0 *г* **VIIa** кипятят 10 час. в р-ре CH_3OH с избытком C_2H_5J, р-ритель удаляют, остаток растворяют в $CHCl_3$ и высаживают эфиром, выход **XIг** 4,8 *г*, т. пл. 237,0—238,5° (из CH_3OH-**XVII**). 3,5 *г* **XIг** добавляют к р-ру CH_3ONa (из 0,15 *г* Na и 35 *мл* CH_3OH) и кипятят 12 час. с избытком C_2H_5J. Р-ритель удаляют, остаток растворяют в $CHCl_3$, промывают 5%-ным NaOH и водой, выход **XIд** 1,37 *г*, т. пл. 212—215° (из CH_3OH-**XVII**). При кипячении 0,850 *г* **VIIa** с 35 *мл* 5%-ного NaOH 8 час. в атмосфере N_2 получают 0,516 *г* **IX** и **XVa** (выделен в виде дибензоата, 0,565 *г*). Приведены данные ИК- и УФ-спектров

для **V**, **VI**, **VIIа**, **VIIб**, **X**, **XIа**, **XIв-д**; УФ-спектров для пикратов **VIIа** и **XIа** и для **XIе** ИК-спектров для **XIII**.

В. Гиляров

54250. Строение и реакционная способность 1-оксида 2-аминопиридина. Катрицкий (The structure and reactivity of 2-aminopyridine 1-oxide. Katritzky A. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 191—197 (англ.)

Сняты УФ-спектры оксидов 2-аминопиридина (**I**), 2-метил- и 2-диметиламинопиридина (**II** и **III**), перхлората 1-метокси-2-аминопиридиния (**IV**) и *n*-толуолсульфоната 1-метокси-2-метиламинопиридиния (**V**) в 0,1 н. HCl и в 0,1 н. NaOH. В кислой среде спектры **I**—**V** весьма сходны между собой; моно- и ди-N-метилирование лишь несколько сдвигает положение обоих максимумов в сторону более длинных волн, в то время как С-метилирование очень мало изменяет спектр. В щел. среде спектры **I**—**III** однотипны: последовательное N-метилирование также ведет к сдвигу максимума в длинноволновую сторону. От спектров **I**—**III** резко отличаются спектры **IV** и **V**, которые в щел. среде соответствуют структуре 1,2-дигидро-2-имино-1-метоксипиридина и 1,2-дигидро-2-метилимино-1-метоксипиридина. Таким образом таутомерная форма для соединений **I**—**III**, по крайней мере в щел. среде, отсутствует. Этот вывод подтверждается невозможностью выделить О-метилированное производное в виде свободного основания, а также рядом хим. р-ций **I**. Бензоилирование **I** в C_5H_5N дает соединение $C_{19}H_{16}O_4N_2$, которое с K_2CO_3 теряет 1 моль бензойной к-ты, давая оксид 2-бензамидопиридина (**VI**). Бензоилирование **I** в ацетонитриле дает изомер (**VI**), по-видимому, 1-бензоилокси-1,2-дигидро-2-иминопиридин (**VII**). Для продуктов ацилирования **I** с помощью $ClCOOC_2H_5$, $(CH_3CO)_2O$, C_6H_5NCO, этилоксалата и 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3$-COCl доказана структура N-ацилпроизводных. Смесь 36 *г* 2-этоксикарбониламинопиридина (**VIII**), 72 *мл* CH_3COOH и 43 *мл* 30%-ной водн. H_2O_2 нагревают при **70°** ~ 12 час., отфильтровывают осадок и выпаривают фильтрат при 100°/20 *мм*. Остаток, вместе с осадком кипятят ~12 час. с конц. HCl (40 *мл*), выпаривают **при** 100°/20 *мм* и обрабатывают C_2H_5ONa (6 *г* Na в 200 *мл* сп.). После нейтр-ции р-ра твердой CO_2 выпадает **I**, выход 68%, т. пл. 163—164° (из сп.-этилацетата). Для синтеза **II** аналогичным образом из 2-хлорпиридина получают оксид 2-хлорпиридина (**IX**), выход 77%, т. пл. 67—68,5° (из этилацетата). 7 *г* **IX** и 40 *мл* 25%-ного водн. CH_3NH_2 нагревают при 140° (12 час.), добавляют 4 *г* K_2CO_3, выпаривают досуха при 100°/20 *мм* и экстрагируют **II** спиртом, выход 82%. **II** кристаллизуется из этилацетата в виде игл, т. пл. 103—105°, или призм с т. пл. 68—70°. **II** дает с $FeCl_3$ темно-синее окрашивание, образует пикрат, т. пл. 155,5—157° (из сп.); пикролонат, т. пл. 201—203° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 203—204° (из сп.). Обработка 0,3 *г* **II** 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в кипящем CH_3CN (3 *мл*) дает ацетильное производное, выход 70% , т. пл. 95—97° (из этилацетата, гигроскопично). Аналогично **II** получен **III**, выход ~ 80%, т. кип. 143—145° (баня) при 0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,6117; пикрат, т. пл. 142,5—144° (из сп.); пикролонат, т. пл. 180—181° (разл.; из сп.). Нагревание при 100° ~12 час. 5,5 *г* **I** с 9,3 *г* метил-*n*-толуолсульфоната (**X**) дает *n*-толуолсульфонат 2-амино-1-метоксипиридиния (**IVа**), выход 85%, т. пл. 127—129° (из сп.-этилацетата). ИК-спектры соответствующего пикрата (т. пл. 169,5—171° (из сп.)) и пикролоната [т. пл. 245—247° (разл., из сп.)] отличаются от ИК-спектров пикратов и пикролонатов **II** и 2-аминопиридиния; последний имеет т. пл. 269—271° (разл.; из сп.). **IV** получен из **IVа**, т. пл. 182—184°. Из **IVа** получен также 2-(3,5-динитробензоилимино)-1,2-дигидро-1-метоксипиридин, т. пл. 219—220° (из сп.). Нагревание (100°, 24 часа) 1,24 *г* **II** с 1,86 *г* **X** дает **V**, выход 75%, т. пл. 98—100° (из CH_3CN-этилацетата). При оставлении на ~ 12 час. смеси 1 *г* 1,6 *мл* C_5H_5N и 2,4 *мл* C_6H_5COCl получен с выходом 51% бензоат **VI**, т. пл. 94—95° (из бзл.-легкого петр. эф., 1 : 1). Обработкой K_2CO_3 бензоат переведен в **IV**, т. пл. 122—124° (из сп.). **VII**, т. пл. 158—159° (из сп.), получен с выходом 40% при оставлении на ~ 12 час. р-ра 0,6 *мл* C_6H_5COCl и 0,55 *г* **I** в CH_3CN (5 *мл*). В спирт. р-ре **VII** постепенно переходит в **VI**. При кипячении (10 мин.) 1 *г* **I** и 3 *мл* этилоксалата получен с выходом 16% диоксид N,N′-ди-2-пиридилоксамида, выделенный в виде диацетата, т. пл. ~ 270° (разл.). Оксид 2-N′-фенилуреидопиридина синтезирован р-цией 0,55 *г* **I** с C_6H_5NCO (0,6 *мл*) в CH_3CN (10 *мл*), выход 45%, т-ра плавления варьирует от 212—213° до 220—220,5° в зависимости от скорости нагрева. 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COCl$ реагирует с **I** очень энергично; из реакционной смеси выделен с выходом 65% оксид 2-(3,5-динитробензамидо)-пиридина в виде ацетата, т. пл. 216—217°. Кипячение (18 час.) 1,66 *г* **VIII** с 0,9 *мл* морфолина дает 2-морфолинокарбониламинопиридин, выход 52%, т. пл. 91—92,5° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 1,1 *г* **I** в конц. HCl (2 *мл*) добавляют 4 *г* льда, затем по каплям водн. р-р KNO_2 (0,9 *г* в 5 *мл*), полученную смесь постепенно добавляют к р-ру β-нафтола (1,44 *г*) в 12 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH. Выход оксида 2-(2-окси-1-нафтилазо)-пиридина 44%, т. пл. 215—216° (разл.; из сп.).

Г. Балуева

54251. Кольчато-цепная таутомерия α-(β-оксиэтиламино)-дезоксибензоинов. Пространственные и электронные эффекты. Гриффин, Луц (Ring-chain tautomerism of the α-(β-hydroxyethylamino) desoxybenzoins. Steric and electronic effects. Griffin Claibourne E., Lutz Robert E.). J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1131—1137 (англ.)

С целью исследования пространственного и электронного влияния заместителей на кольчато-цепную таутомерию α-(β оксиэтиламино)-дезоксибензоинов синтезирован ряд соединений общей ф-лы (**I** — **IV**) и по их УФ-спектрам в 95%-ном спирте определено соотношение кольчатой (КФ) и цепной (ЦФ) таутомерных форм.

$$\begin{array}{ccc} n\text{-}XC_6H_4CHN^+H_2CHRCl^- & & n\text{-}XC_6H_4CHN^+H_2CHRCl^- \\ \quad | \qquad\qquad | & \rightleftarrows & \quad | \qquad\qquad | \\ n\text{-}X'C_6H_4C=O \quad CH_2OH & & n\text{-}X'C_6H_4C(OH)OCH_2 \end{array}$$

I R = CH_3, **а** X = X′ = H, **б** X = X′ = Cl, **в** X = X′ = OCH_3; **II** R = C_2H_5, **а** X = X′ = H, **б** X = X′ = Cl, **в** X = X′ = OCH_3; **г** X = OCH_3, X′ = H, **д** X = H, X′ = OCH_3; **III** R = C_6H_5, **а** X = X′ = H, **б** X = X′ = Cl, **в** X = X′ = OCH_3; **IV** R = $CH_2C_6H_5$, **а** X = X′ = H, **б** X = X′ = Cl, **в** X = X′ = OCH_3.

Ниже приведены в-во, исходные реагенты, выход в %, т. пл. °С (испр.), % КФ, % ЦФ; **Iа**, 2-аминопропанол (**V**) + бензоин (**VI**), 58, 188—189,5 (из CH_3OH-бутанола), 10, 90; **IIа**, 2-аминобутанол (**VII**) + **VI**, 55, 193—195 (из CH_3OH-бутанола), 50, 50; **IIIа**, 2-амино-2-фенилэтанол (**VIII**) + **VI**, 64, 200—202 (из 95% сп.), 85, 15; **IVа**, 2-амино-3-фенилпропанол (**IX**) + **VI**, 61, 190—192 (из CH_3OH-этилацетата), 90, 10; **IIб**, **VII** + 4,4′-дихлорбензоин (**X**), 57, 195—197 (из CH_3OH-бутанола), 95, 5; **IIв**, **VII** + 4,4′-диметоксибензоин (**XI**), 68, 166—167 (из CH_3OH-эф.), 5, 95; **IIг**, **VII** + 4-метоксибензоин, 71, 181—182 (из CH_3OH-этилацетата), 50, 50; **IIд**, **VII** + 4′-метоксибензоин, 68, 191,5—193, (из CH_3OH-этилацетата), 5, 95; **Iб**, **V** + **X**. 49, 181—183 (из CH_3OH-бутанола), 90—95, 5—10; **Iв**, **V** + **XI**, 64, 158—160 (из CH_3OH-бутанола), 3—5, 95—97; **IIIб**, **VIII** + **X**, 70, 210—211 (из CH_3OH-ацетона), 97, —; **IIIв**, **VIII** + **XI**, 63, 189—190 (из CH_3OH-бутанола), 55, 45; **IVб**, **IX** + **X**, 52, 198—199,5 (из CH_3OH-бутанола), 99,

—; **IVв**, **IX + XI**, 68, 174—176 (из 95%-ного сп.), 95—97, 3—5. При возрастании массы заместителя в α-положении к аминогруппе (**Iа — IVа**) равновесие сдвигается в сторону преобладания КФ. В случае **IVа** в-во почти нацело присутствует в КФ, так как пространственное напряжение, создаваемое взаимодействием бензильной группы, α-фенильной группы дезоксибензоина и водородом при азоте значительно уменьшается в циклич. структуре. При наличии в α-положении CH_3 или C_6H_5 (**I—II**) введение в C_6H_5CO-группу в пара-положение электронодонорного заместителя (Cl) смещает равновесие в сторону КФ (**Iб**, **IIб**), а введение электроноакцепторного (OCH_3) — в сторону ЦФ (**Iв**, **IIв**). Исследование УФ-спектров **IIг** и **IIд** показало, что замещение в α-фениле не влияет на положение равновесия и наблюдаемое смещение целиком обусловлено эффектом заместителя в C_6H_5CO-группе. В случае **III** и **IV** этот эффект незначителен, так как положение равновесия почти всецело определяется наличием в α-положении к аминогруппе достаточно массивных групп фенила и бензила. УФ-спектры N-этильных производных **IIа** и **IIв** (**XIIа** и **XIIв**) указывают на преобладание КФ; таким образом здесь доминирующим фактором, определяющим таутомерное равновесие является наличие или отсутствие алкилгруппы при азоте. Результаты, полученные на основе УФ-спектров, подтверждены хим. данными. Восстановление соединений **I—IV** (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ приводит к спиртам общей ф-лы $HOCH_2CHRNH-CH(C_6H_4X\text{-}n)CH(C_6H_4X'\text{-}n)OH$ (**XIII**); исключение составляют 5 соединений (**IVа**, **IIб**, **IIIб**, **IVб**, **в**), которые на 95% или более находятся в КФ. При действии $LiAlH_4$ все **I — IV** восстанавливаются до **XIII**. Дегидратация **I—IV** приводит к дигидрооксазинам $OCH_2CHRNHC(C_6H_4X\text{-}n)=C(C_6H_4X'\text{-}n)$ (**XIV**) во всех случаях, за исключением **Iв**, **IIв**, **д**, которые почти целиком являются ЦФ. На воздухе **XIV** быстро окисляются, образуя перекиси, которым приписано строение (**XV**). Аминоспирты были получены моди-

n-XC_6H_4, NH, R, n-$X'C_6H_4$, XV

фицированным методом (Vogl, Pohm, Monatsh. Chem., 1952, 83, 541). Суспензию 10 *г* $LiAlH_4$ и 0,1 моля аминокислоты в 200 *мл* сухого тетрагидрофурана кипятили 4—6 час., по охлаждении разлагали избыток $LiAlH_4$ водой, гидролизовали 10%-ной KOH и экстрагировали эфиром; из хлоргидрата этилового эфира аланина получен **V**, выход 64%; из α-аминофенилуксусной к-ты — **VIII**, выход 45%; из фенилаланина — **IX**, выход 45% (из этилового эфира выход 60%). Для синтеза **I—IV** смесь 0,30 моля необходимого бензоина, 0,33 моля соответствующего аминоспирта и 3,0 *г* P_2O_5 нагревали 4—6 час. в атмосфере азота; продукты были выделены в виде хлоргидрата, попытки получить свободное основание в кристаллич. виде не удались. **XIIа** получен действием 10% Na_2CO_3 на р-р 0,01 моля **IIа** и обработкой образовавшегося масла в р-ре абс. спирта, 0,01 моля пиридина и 0,01 моля C_2H_5J (кипячение 3 часа), выход 35%, т. пл. 91—92° (испр., из 95%-ного сп.), хлоргидрат, т. пл. 176—178° (испр., из CH_3OH-ацетона). Аналогично получен **XIIв**, в виде хлоргидрата, выход 41%, т. пл. 168—169° (испр., из 95%-ного сп.). Восстановлением (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (метод А), или $LiAlH_4$ (метод Б) в-в **I — IV** получены следующие хлоргидраты **XIII** (указаны R, X и X′, метод, выход в %, т. пл. °С (испр.)): CH_3, H, A, 77, 177—178 (из CH_3OH-бутанола); CH_3, OCH_3, A, 81, 183—184 (из *изо*-C_3H_7OH), свободное основание, т. пл. 103—104,5 (из бзл.); CH_3, Cl, A, 51, 188—189 (из сп.-эф.); C_2H_5, H, A, 84, 192—194 (из CH_3OH-бутанола), свободное основание, т. пл. 110—112 (из 95%-ного сп.); C_2H_5, Cl, Б, 77, 184—186 (из сп.-лигр.); C_2H_5, OCH_3, A, 73, 191—192 (из *изо*-C_3H_7OH); C_2H_5, OCH_3 и H, A, 78, 194—196 (из 95%-ного сп.); C_2H_5, H и OCH_3, A, 80, 185—187 (из 95%-ного сп.); C_6H_5, H, A, 54, 204—205,5 (из CH_3OH-бутанола); C_6H_5, Cl, Б, 95, 214—216 (из CH_3OH-бутанола); C_6H_5, OCH_3, A, 60, 203—205 (из 50%-ного сп.); $CH_2C_6H_5$, H, Б, 69, 185—187 (из 95%-ного сп.) $CH_2C_6H_5$, Cl, Б, 94, 197—199 (из CH_3OH-бутанола); $CH_2C_6H_5$, OCH_3, Б, 84, 192—194 (из 50%-ного сп.). Для синтеза оксазинов р-р **I — IV** (5 *г*) в лед. CH_3COOH (75 *мл*) нагревали до 80° в атмосфере N_2 добавляли 5 капель конц. H_2SO_4, нагревали еще час, нейтрализовали 10%-ной Na_2CO_3 и немедленно экстрагировали эфиром; этим методом получены следующие **XIV** (указано R, X и X′, выход в %, т. пл. °С (испр.): CH_3, H, 41, 91—93 (из 95%-ного сп.); CH_3, Cl, 52, 87—88,5 (из 95%-ного сп.); C_2H_5, H, 58, 101—102; C_2H_5, Cl, 43, 96—98 (из 95%-ного сп.); C_2H_5, OCH_3 и H, 49, 99—100 (из 95%-ного сп.); C_6H_5, H, 55, 110—112 (из абс. сп.); C_6H_5, Cl, 50, 103—105 (из *изо*-C_3H_7OH); $CH_2C_6H_5$, H, 56, 104—105 (из абс. сп.); $CH_2C_6H_5$, Cl, 57, 97—99 (из 95%-ного сп.); $CH_2C_6H_5$, OCH_3, 44, 100—102 (из *изо*-C_3H_7OH). Перекиси **XV** были получены либо окислением **XIV** током O_2 в эфир. р-ре либо непосредственно из хлоргидратов аминокетонов нагреванием с конц. HCl (указаны R, X и X′, выход в %, (в скобках выход по 2-му методу) т. пл. °С (испр., разл.)); CH_3, H, 68 (28), 107—108; CH_3, Cl, 53, 121—122 (из абс. сп.); C_2H_5, H, 51 (43), 98—100; C_2H_5, Cl, 44 (31), 110—111 (из абс. сп.); C_6H_5, H, 57, 107—108; C_6H_5, Cl, 61, 96—97; C_6H_5, OCH_3, 43, 124—126 (из 50%-ного сп.); $CH_2C_6H_5$ H, 67, (43), 100—101. Кислый гидролиз **XV** ($R=C_2H_5$, $X=X'=H$) дал бензил с выходом 84% и хлоргидрат 2-аминобутилбензоата (выход 78%). Аналогично из **XV** ($R=C_2H_5$, $X=X'=Cl$) получен с выходом 74% 4,4′-дихлорбензил и с выходом 79% 2-аминобутанол в виде 2-аминобутилбензоата. 3,0 *г* перекиси **XV** ($R=C_2H_5$, $X=X'=H$) было дважды перекристаллизовано из спирта, получено 0,4 *г*; в результате гидролиза маточного р-ра получена бензойная к-та (0,012 моля) и хлоргидрат 2-аминобутилбензоата ($R=C_2H_5$, $X=X'=OCH_3$) (0,0056 моля). Восстановление подкисленной суспензии **XIII** в эфире дало хлоргидрат 5-этил-2,3-ди-*n*-метоксифенилморфолина, т. пл. 275—276,5° (испр., из CH_3OH-эф.). Г. Б.

54252. Условия оптической неактивности. Синтез молекулы, совместимой со своим зеркальным изображением, которая не имеет ни плоскости, ни центра симметрии. Мак-Касленд, Проскову (The conditions for optical inactivity. Synthesis of an imagesuperposable molecule which contains no plane or center of symmetry. McCasland G. E., Proskow Stephen), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5646—5652 (англ.)

Подробно описан синтез 4 стереоизомерных *n*-толуолсульфокислых солей 3, 4, 3′, 4′-тетраметилспиро-(1,1′), бипирролидиния; оптически активная (ОА) *цис-цис*-(**I**)-ОА *цис-транс*-(**II**), ОА *транс-транс*-(**III**), *мезо-транс-транс*-(**IV**), из которых **IV** является первым примером оптически неактивного в-ва, не обладающего ни плоскостью, ни осью симметрии (ОС) (предварительное сообщение см. РЖХим, 1956, 32325). Отсутствие ОА у **IV** объяснено наличием в его молекуле зеркально-поворотной ОС четвертого порядка при отсутствии ОС первого и второго порядка. **I—IV** получены взаимодействием соответствующих стереоизомеров 3,4-диметилпирролидина (**V**) со стереоизомерными 2,3-диметилбутандиолами-1,4 (**VI**) (в виде ди-*n*-толуолсульфонатов (**VII**) или дибромидов (**VIII**)). Так как стереоизомерные **VI**

(а следовательно VII и VIII) получены из стереоизомерных 2,3-диметилянтарных к-т (IX) р-циями, не затрагивающими центры асимметрии, авторы заключают о тождественности конфигураций (К) в ряду (+)-IX → → (+)-VI → (—)-VII [(—)-VIII)], несмотря на перемену знака вращения (ЗВ) у VII и VIII. Так как *мезо*-IV образуется при взаимодействии (+)-V и (+)-VII или (—)-V и (—)-VII, авторы делают вывод, что V и IX с разными ЗВ имеют разные К и наоборот. Для I—IV заключение об относительных К сделано, исходя из К исходных V и VII. На основе теории Керквуда (J. Chem. Phys., 1952, 20, 561) авторы, принимая известное уд. вращение ангидрида 2-метилянтарной к-ты (+33°) за меру взаимодействия одной CH_3-группы с ангидридным циклом и учитывая взаимодействие двух CH_3-групп друг с другом (+17°), вычисляют предполагаемое уд. вращение для ангидрида 2,3-диметилянтарной к-ты +17° + 2 (+33°) = + 83°. Так как это значение хорошо совпадает с эксперим. (+105°), авторы из абс. К 2-метилянтарной к-ты выводят абс. К IX, а из нее приводимые ниже абс. К всего ряда синтезированных в-в. Обозначения абс. К: (+) и (—) — направление вращения; (D) и (L) — К; (A) — абс. (2) — в соединениях с открытой цепью означает, что (D) и (L) описывают К у $C_{(2)}$-атома; (3) в гетероциклах соответственно — К у $C_{(3)}$ — атома; (*цис*) и (*транс*) — положение CH_3-групп независимо в каждом кольце. Из DL-IX (т. пл. 128—130°) с бруцином (X) в кипящем CH_3OH получают в осадке 2X·(D (2) A-(+)-IX, выход 65%, т. пл. 125—130° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21} D$ — 37,5 (*c* 2; $CHCl_3$); а из фильтрата — масло 2X·[L (2) A-(—)-IX]. (+)-IX·2X в $CHCl_3$ экстрагируют 1*M* р-ром Na_2CO_3 и водой, подкисляют щел. р-р и, добавив NaCl, извлекают эфиром D (2) A-(+)-IX, выход 75%, т. пл. 134—135°, $[\alpha]^{21} D$ + 8 42° (*c* 4; H_2O). Из неочищ. соли 2X·(—)-IX получают L (2) A-(—)-IX, выход 52%, $(\alpha^{23}) D$ — 7,5° (*c* 4; H_2O), содержащую ∼ 11% DL-IX. После дополнительной очистки через соль стрихнина получают L (2) A-(—)-IX, т. пл. 132—134°, $[\alpha]^{25} D$ — 8,06° (*c* 4; H_2O). Из 5,3 *г* (+)-IX в 150 *мл* эфира действием CH_2N_2 получают диметиловый эфир [(—)-XI], выход 86%, т. кип. 88°/12 *мм*, d_{20} 1,047, $n^{20} D$ 1,4219, $[\alpha^{21}] D$ — 9,42° (без р-рителя). Из (—)-IX получают (+)-XI, выход 87%, т. кип. 87—88°/12 *мм*, d_{20} 1,055, $\alpha^{25} D$ + 8,55° (без р-рителя). 9,6 *г* (—)-XI восстанавливают $LiAlH_4$ до D (2) A-(+)-VI, выход 50%, т. пл. 44—45,5° (из бзл.-петр. эф.; 1 : 1), $[\alpha]^{25} D$ + 5,38 (*c* 5; абс. эф.). Из 3,4 *г* (+)-XI получают L (2) A-(—)-VI, выход 50%, т. пл. 44,5—45,5°, $[\alpha]^{25} D$ — 5,42° (*c* 5; абс. эф.). Эквимолекулярная смесь (+)- и (—)-VI сразу переходит в жидкий DL-VI. 2,1 *г* (—)-VI превращают действием 1,7 *г* PBr_3 в $CHCl_3$ (0°) в L (2) A-(+)-VIII, выход 31%, т. кип. 88—89°/10 *мм*, d_{20} 1,622, $[\alpha]^{27} D$ + 2,25° (*c* 6; эф.); без р-рителя $[\alpha]^{27} D$ — 1,08°. Из 1,8 *г* (+)-VI получают D (2) A-(—)-VIII, выход 29%, т. кип. 100—101°/16 *мм*, d_{20} 1,627, $[\alpha]^{25} D$ — 2,35° (*c* 14; эф.); без р-рителя $\alpha^{26} D$ + 0,44. Действием HBr-газа на (+)-VI получают 60% VIII, т. кип. 101—102°/17 *мм*, $[\alpha]^{21} D$ — 1,48° (*c* 38; эф.). Из 3 *г* *мезо*-VI (РЖХим, 1955, 21104) в 20 *мл* пиридина и 10,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (10°, 1,5 часа) синтезируют *мезо*-VII, выход 69%, т. пл. 108—109° (из сп.). Тем же способом из 3,8 *г* (—)-VI получают (L)2-A-(+)-VII, выход 67%, т. пл. 90,5—91,5° (из сп.), $[\alpha]^{20} D$ + 7,75° (*c* 5; бзл.); из 5 *г* (+)-VI — D (2) A-(—)-VII, выход 75%, т. пл. 90,5—91,5, $[\alpha]^{21} D$ — 7,67° (*c* 5; бзл.). При перекристаллизации эквимолекулярной смеси (+)- и (—)-VII из абс. спирта образуется DL-VII, т. пл. 107—108°. Из 11,8 *г* DL-V и 8,9 *г* (+)-винной к-ты [(+)-XII] в 166 *мл* воды и 5 *мл* 12 *M* HCl, после отгонки р-рителя и растворения остатка в кипящем 95%-ном спирте, получают в осадке кислую соль (+)-XII·D (3) A-(+)-V, выход 2 *г*, т. пл. 187—191° (из сп., 7 раз), $[\alpha]^{24} D$ + 32,8° (*c* 2; H_2O). Из 3 *г* (+, +)-соли в 25 *мл* воды действием 9 *мл* 7 *M* р-ра KOH выделяют D (3) A-(+)-V, т. кип. 55°/115 *мм*, $[\alpha]^{21} D$ + 20,1° (*c* 5; абс. эф.). Из (+)-V и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$·H_2O получают *n*-толуолсульфокислую соль, т. пл. 148—150° (из бзл.), $[\alpha]^{21} D$ + 17,5° (*c* 2; CH_3OH); из этой соли получают (+)-пикрат, т. пл. 144°. Из маточного р-ра, оставшегося от получения (+)-XII·[D (3) A-(+)-V] (из 22 *г* DL-V) выделяют смесь, содержащую много (+)-XII·[L-(3) A-(—)-V], из нее выделяют смесь V, $[\alpha]^{21} D$—11° (без р-рителя) (∼75% (—)-V и 25% (+)-V). К смеси в 81 *мл* воды прибавляют 2,4 *мл* 12 *M* HCl и 17 *г* (—)-XII и из 95%-ного спирта получают (—)-XII·[L (3) A-(—)-V], выход 30%, т. пл. 187—191° (из сп., 5 раз), $[\alpha]^{21} D$ — 32,8° (*c* 2; H_2O), $[\alpha]^{21} D$ — 36,2° после 12 перекристаллизаций. Из 2,2 *г* (—, —)-соли (—36,2°) выделяют (—)-V и получают его *n*-толуолсульфокислую соль, т. пл. 150—153°, $[\alpha]^{21} D$ — 20,2° (*c* 10; H_2O). DL-*n*-толуолсульфокислая соль, т. пл. 140,7—142,7°. К р-ру 1,19 *г* *мезо*-V в 14,5 *мл* 0,834 *M* NaOH прибавляют 3 *г* *мезо*-VIII (кипячение 1,5 часа), прибавляют (0°) 20 *мл* 10 *M* KOH и извлекают $(CH_2Cl)_2$ бромистый DL-*цис-цис*-3,4,3′,4′-тетраметилспиро-(1,1′)-бипирролидиний (DL-*цис-цис*-XIII), выход 80%, т. пл. 316—317° (разл., из бутанона); пикрат, т. пл. 156—157,5° (из сп.). Из 0,26 *г* DL-бромида в 10 *мл* воды и 0,28 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3Ag$ получают DL-I, выход 34%, т. пл. 185,5—187°. Тем же способом из DL-V и *мезо*-VIII синтезируют DL-*цис-транс*-XIII, выход 83%, т. пл. 334° (разл., из бутанона); пикрат, т. пл. 146,5—148°. Из 0,85 *г* *мезо*-VII и 0,41 *г* DL-V в 14 *мл* диоксана получают DL-II, выход 0,3 *г*, т. пл. 180—181,5°, и 0,11 *г* *мезо*-VII. Из DL-*цис-транс*-XIII и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3Ag$ тоже получают DL-II; йодид (NaJ в $CHCl_3$-C_2H_5OH), т. пл. 333—335° (разл.). Из 0,41 *г* (—)-V ($[\alpha]^{25} D$ — 21,7°), 1 *г* *мезо*-VIII и 4,9 *мл* 0,834 *M* NaOH (кипячение 2 часа) получают L (A)-(—) *цис-транс*-XIII, выход 30 *мг*, $[\alpha]^{25} D$ — 20° (*c* 2; H_2O), т. пл. 341—343° (разл., из бутанона). Из 0,64 *г* *мезо*-VII и 1 *г* (+)-V $[\alpha]^{21} D$ + 17,5°) в диоксане синтезируют D (A)-(+)-II, т. пл. 177,5—179°, $[\alpha]^{25} D$ + 12,23° (*c* 5; H_2O). К 1,98 *г* DL-V в 24,5 *мл* 0,834 *M* NaOH прибавляют 4,88 *г* DL-VIII (кипячение 1,5 часа) и получают смесь небольшого кол-ва *мезо*- и DL-*транс-транс*-XIII, из которой удается выделить только DL-XIII, т. пл. 323—324° (разл., бутанон-абс. сп.; 9:1,4 раза); пикрат, т. пл. 134,5—136° (из сп.). Из 0,38 *г* (+)-V ($[\alpha]^{21} D$ + 20,1°), 0,94 *г* (—)-VIII ($[\alpha]^{21} D$ — 1,48°, в эф.) и 4,65 *мл* 0,834 *M* NaOH (кипячение 1,8 часа) синтезируют D (A)-(+)-*транс-транс*-XIII, выход 0,09 *г*, т. пл. 346—348° (разл., из бутанона), $[\alpha]^{25} D$ + 30,26 (*c* 2; H_2O). К 0,64 *г* (—)-VII в 5 *мл* диоксана постепенно (2 часа, 100°) прибавляют (+)-V (из 1 *г* *n*-толуолсульфокислой соли, $[\alpha]^{21} D$+17,5°) в 5 *мл* диоксана, через 3,5 часа удаляют р-ритель, обрабатывают 27 *мл* 0,1 *M* NaOH, нейтрализуют щел. р-р *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, удаляют воду и извлекают $CHCl_3$ D (A)-(+)-III, выход 0, 052 *г*, т. пл. 150—152,5° (из диоксана), $[\alpha]^{30} D$ +19,88° (*c* 5; H_2O) и 0,31 *г* (—)-VII. Из (—)-V и (+)-VII синтезируют L (A)-(—)-III, выход 28%, т. пл. 149,5—151°, $[\alpha]^{19} D$ — 20,2° (*c* 6; H_2O). При растворении (—)- и (+)-III (по 100 *мг*) в кипящем диоксане получают DL-III. Из 0,64 *г* (—)-VII ($[\alpha]^{21} D$ — 7,67°) и 1,25 *г* (—)-V ($[\alpha]^{21} D$ —20,2°) в диоксане получают *мезо*-IV, выход 60% (неочищ.), т. пл. 160,5—162,5° (из тетрагидрофурана), $[\alpha]^{29} D$ + 0,021° (*c* 1,6; $CHCl_3$). Из (+)-VII ($[\alpha] D$ + 7,75°) и (+)-V ($[\alpha]^{21} D$ + 17,5°) также синтезируют *мезо*-IV. Из (+)-VIII ($[\alpha]^{29} D$ + 2,25° в эф.) и *n*-толуолсульфокислого (+)-V ($[\alpha]^{21} D$ + 17,5°) получают *мезо-транс-транс*-XIII, пикрат, т. пл. 116,5—118,5° (из бзл.). Из (—)-VIII ($[\alpha]^{25} D$ — 2,35°) и *n*-толуолсульфокислого (—) — V ($[\alpha]^{23} D$ —18°) получают *мезо-транс-транс*-XIII; пикрат, т. пл. 115—117°. Из 5 *г* пентаэритрита и 33 *мл* фенилизоцианата (нагревание) получают

фенилуретан пентаэритрита, выход 5,6 *г*, т. пл. 252—253°. Н. Волькенау

54253. Синтез оптически активных меркаптанов через тиурониевые соли. Аркус, Холгартен (The preparation, via thiuronium salts, of optically active thiols. Arcus C. L., Hallgarten P. A.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2987—2991 (англ.)

Из (±)-2 бромоктана [(±) **I**] и тиомочевины (**II**) получен бромистый S-октил-2-тиуроний [(±)-**III**], а из него (+)-камфор-10-сульфокислый (±) S-октил-2-тиуроний (**IV**). Разделить **IV** кристаллизацией на диастереомеры не удалось. Из **IV** получен бензойнокислый (±)-S-октил-2-тиуроний [(±)-**V**]. Из **IV** действием щелочи получен (±)-октантиол-2[(±)-**VI**], а из последнего (±)-2,4-динитрофенил-(2-октил)-сульфид [(±)-**VII**]. Из (—)-октанола-2 [(—)-**VIII**] действием PBr_3 получен (+)-**I**, который превращен в **III**, а **III** — в **V**. Действием NaOH на **V** получен (—)-**VI**. Так как известно (Kenyon и др., J. Chem. Soc., 1935, 1072), что **I** и **VIII** и **I** и **VI** с одинаковым знаком вращения (ЗВ) имеют одинаковую конфигурацию (К), а также, что **I** со многими реагентами взаимодействует с обращением К, сделан вывод, что превращения **VIII** → **I** и

$$(H_2N)(H_2\ddot{N})C{=}S: \;(\mathbf{II}) + C(H)(CH_3)(CH_2C_6H_5){-}OSO_2C_7H_7 \;(\mathbf{IX}) \longrightarrow (H_2N)(H_2\overset{+}{N}{=})C{-}S{-}C(H)(CH_3)(CH_2C_6H_5)\;(\mathbf{X}) + C_7H_7SO_3^-$$

I → **III** идут с обращением К. В случае **VIII** → **I** отчасти происходит и рацемизация. Взаимодействием *п*-толуолсульфонатов (+)- и (—)-1-фенилпропанола-2 [(+)-и (—)-**IX**] с **II** получен *п*-толуолсульфокислый (+)-и (—)-S-1-фенилпропил-2-тиуроний [(+)- и (—)-**X**], а из них (—)- и (+)-1-фенилпропантиол-2 [(—)- и (+)-**XI**] соответственно. Авторы считают, что взаимодействие **IX** с **II** является бимолекулярной р-цией, идущей с обращением на основании того, что 1) взаимодействие тетра-О-ацетил-α-D-глюкозилбромида с **II** (Bonner, Kahn, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2241) является р-цией второго порядка; 2) известно (Kenyon и др.), что 1-фенилпропанол-2 (**XII**) и **X** с разными ЗВ имеют разные К; 3) и что **IX** со многими реагентами взаимодействует с обращением К. Приведены две вероятные схемы разложения солей тиурония в щел. среде с образованием H_2NCN. Из 25,5 *г* (±)-**I** и 10,1 *г* **II** в 100 *мл* спирта (кипячение 5 час.) получают маслообразный (±)-**III**, выход 35 *г*. К 35 *г* (±)-**III** в 100 *мл* воды прибавляют 33 *г* (+)-камфор-10-сульфокислого Na в 150 *мл* воды и выделяют **IV**, выход 29 *г*, т. пл. 106—112°, $[\alpha]^{20}_{5893}$ + 24,5° (*l* 1; *c* 4,988 в сп.); кристаллизациями из этилацетата и гептанона-4 получают только в-во с т. пл. 119°, $[\alpha]^{20}_{5893}$ + 26,3° (*l* 1; *c* 4,991 в сп.). 12,6 *г* **IV** обрабатывают 40 *мл* 1,5 н. р-ра Na_2CO_3 (2 часа, 50°; N_2), после подкисления 3 н. HCl выделяют (±)-**VI**, выход 2,5 *г*, т. кип. 83—84°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500. Из 1,15 *г* (±)-**VI** и 1,6 *г* 2,4-динитрохлорбензола (**XIII**) в 26 *мл* спирта и 0,36 *г* NaOH в 3 *мл* водн. спирта (1 : 1) синтезируют (кипячением 10 мин.) (±)-**VII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 50° (из сп.). (±)-**VII** получают тем же методом и непосредственно из **IV**. Прибавлением 0,8 *г* C_6H_5COONa в 10 *мл* воды к 1 *г* (±)-**III** в 10 *мл* воды (или к **IV**) синтезируют (±)-**V**, выход 0,9 *г*, т. пл. 140—141° (из сп.). (±)-**VIII** разделяют на оптич. антиподы методом Кениона («Синтезы органич. препаратов», М, Изд-во ин. лит., 1949, сб. 1, 330). Из 12,4 *г* (—) **VIII** (α^{21}_{5893}—4,09°, *l* 0,5) и 17,1 *г* PBr_3 получают (+)-**I**, выход 6,3 *г*, т. кип. 81—82°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500, α^{18}_{5893} + 20,20° (*l* 0,5). Из 2 *г* (+)-**I** и 0,8 *г* **II** в 8 *мл* спирта (кипячение 5 час., прибавление 1,5 *г* C_6H_5COONa в 15 *мл* воды) синтезируют 2,2 *г* **V**. Действуя (кипячение 2 часа; N_2) на 3,1 *г* **V** р-ром 0,8 *г* NaOH в 30 *мл* воды, получают (—)-**VI**, выход 1,1 *г*, т. кип. 80—82°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520, α^{22}_{5893} — 9,29 (*l* 0,5). Из 0,5 *г* (—)-**VI** и 0,71 *г* **XIII** синтезируют частично рацемизованный **VII**, выход 0,61 *г*, т. пл. 40—45°, $[\alpha]^{22}_{5893}$ +54° (*l* 0,5, *c* 0,890 в сп.). 42 *г* 1-фенилпропанона-2 восстанавливают изопропилатом Al (280 *мл изо*-C_3H_7OH и 27 *г* Al) и получают (±)-**XII**, выход 30 *г*, т. кип. 108—112°/18 *мм*, $n^{18}D$ 1,5205. Из 25,8 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 18,4 *г* (±)-**XII** в 13 *мл* пиридина (15—20°, ~ 48 час.) синтезируют (±)-**IX**, выход 35,3 *г*, т. пл. 86—89°. Из 14,5 *г* (±)-**IX** и 3,8 *г* **II** в 10 *мл* спирта (кипячение 2 часа) получают (±)-**X**, выход 13,9 *г*, т. пл. 180—181°. 12,2 *г* (±)-**X**, 0,1 *г* гидрохинона и 25 *мл* 6 н. NaOH нагревают (45 мин., 60—65°), подкисляют 3 н. HCl и выделяют (добавление 0,3 *г* гидрохинона) (±)-**XI**, выход 4,1 *г*, т. кип. 106—108°/18 *мм*, $n^{18}D$ 1,5448. Из 0,42 *г* (±)-**XI** и 0,8 *г* $Hg(CN)_2$ в 40 *мл* воды получают Hg-меркаптид **XI**, т. пл. 88—89° (из $CHCl_3$-сп.). Из 115 *г* (±)-**XII** и 125 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ в 130 *мл* пиридина (4,5 часа, ~ 100°; разложение 500 *мл* 6 н. HCl) получают кислый фталат 1-фенилпропанола-2 (**XIV**), выход 150 *г*, т. пл. 112—115°. К горячему р-ру 149 *г* **XIV** в 1500 *мл* ацетона прибавляют 206,5 *г* бруцина (**XV**) и получают в осадке соль **XV** и (+)-**XIV**, выход 70,5 *г*, т. пл. 151—153° (из ацетона); а из фильтрата после упаривания — **XV** · (—)-**XIV**, выход 135,5 *г*, т. пл. 85—87° (из ацетона). Встряхивая 2,5 *г* **XV** · (+)-**XIV**, 1,5 *мл* 3 н. HCl, 10 *мл* эфира и 10 *мл* воды, получают (+)-**XIV**, выход 0,86 *г*, $[\alpha]^{20}_{5893}$ +48, $[\alpha]^{20}_{5461}$ +57,8° (*l* 2, *c* 4,225 в $CHCl_3$. (+)-**XIV** (из 44,5 *г* **XV** · (+)-**XIV**) растворяют в 40 *мл* 5 н. NaOH и перегоняют р-р, продукт высаливают K_2CO_3 и извлекают эфиром, получая (+)-**XII**, выход 6,8 *г*, т. кип. 104°/15 *мм*, α^{18}_{5893} +13,61°, α^{19}_{5461} +16,48° (*l* 0,5), $n^{20}D$ 1,5210, $n^{25}D$ 1,5190. Из **XV** · (—)-**XIV** тем же способом выделяют (—)-**XIV**, $[\alpha]^{20}_{5893}$ —47,3° $[\alpha]^{20}_{5461}$ —57,3° (*l* 2, *c* 4,262 в $CHCl_3$); а из него (—)-**XII**, выход 20 *г*, т. кип. 116—117°/23 *мм*, α^{23}_{5893} —26,24, α^{23}_{5461} —31,6° (*l* 1,0), $n^{20}D$ 1,5204, $n^{25}D$ 1,5182. 16,2 *г* (+)-**XII** (α^{19}_{5893} +13,59 (*l* 0,5)) превращают в (+)-**IX**, выход 30 *г*, т. пл. 67,5—68°, $[\alpha]^{20}_{5893}$ +25,2° (*l* 2, *c* 4,999 в $CHCl_3$). Из 29 *г* (+)-**IX** получают (+)-**X**, выход 31 *г*, α^{20}_{5893} +4,3 (*l* 2, *c* 4,976 в сп.). 50 *г* (+)-**X** переводят в (—)-**XI**, выход 13,2 *г*, т. кип. 111°/23 *мм*, $n^{24}D$ 1,5425, α^{23}_{5893} —13,46°, α^{24}_{5780} —14,50°, α^{24}_{5461} —16,54°, α^{24}_{4358} —34,0° (*l* 1); (+)-Hg-меркаптид, т. пл. 124°, α^{22}_{5893} +100° (*l* 1, *c* 5,00 в $CHCl_3$). Тем же рядом превращений из 19,7 *г* (—)-**XII** (α^{23}_{5893} —13,12°, *l* 0,5) получают (—)-**IX**, выход 37,4 *г*, т. пл. 62,5—64,5°, $[\alpha]^{24}_{5893}$ — 22,9° (*l* 2, *c* 5,173 в $CHCl_3$); (—)-**X**, выход 24 *г*, $[\alpha]^{21}_{5894}$ —4,5° (*l* 2, *c* 5,001 в сп.); из 22,4 *г* (—)-**X** · (+)-**XI**, выход 4 *г*, т. кип. 104°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5450, α^{17}_{5893} +6,08°, α^{19}_{5780} +6,26°, α^{19}_{5461} +7,31°, α^{19}_{4358} +14,6° (*l* 0,5); (—)-Hg-меркаптид, т. пл. 123,5—124,5°, $[\alpha]^{23}_{5893}$ —100° (*l* 1, *c* 2,054 в $CHCl_3$). Н. Волькенау

54254. Химия полигалоидциклогексанов. XLVI. К исследованию водородно-дейтериевой асимметрии. Римшнейдер (Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen; zur Kenntnis der Wasserstoff — Deuterium-Asymmetrie. Riemschneider Randolph), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2713—2717 (нем.)

Хлорированием 1,2-дидейтеробензола (**I**) получена смесь α-, β-, γ- и δ-1,2,3,4,5.6-гексахлор-1,2-дидейтероциклогексанов (**II**) (т. пл. 157—158, 309, 113 и 137° соответственно), из которой выделен оптически активный δ-**II** (см. Riemschneider R., 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur Pharmazie, 1949, 750), чем подтверждена (РЖХим, 1954, 41083) возможность H-D асимметрии. Приведена таблица распределения возможных упрощенных плоских и «кресловидных» конфигураций между 12 теоретически возможными изомерами положения дейтерированных δ-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексанов

(число D-атомов от 1 до 6) и таблица возможных «кресловидных» и упрощенных плоских конфигураций δ-II. Из 33 *г* *о*-дийодбензола и 4,8 *г* Mg в 300 *мл* эфира в присутствии J_2 (N_2: без влаги; кипячение 3—4 часа) получают *о*-фенилендимагниййодид, разлагают его 38 *г* D_2O (12 час.) и перегонкой в вакууме выделяют I, выход (от 4 синтезов) 15 *г*, т. пл. 4,3—4,7°, и *о*-йоддейтеробензол, который вышеописанным способом переводят в I. Смесь II, полученную хлорированием I, обрабатывают бруцином, разлагают 10%-ной H_2SO_4 в эфире и хроматографируют на SiO_2, выделяют δ-II, т. пл. 136—137° (из CS_2 и $CHCl_3$), вращение 0,050 ± 0,002° (0,31 *г* в 0,5 *мл* ацетона, 20°), и δ-1,3,4,5,6-пентахлордейтероциклогексен (III), т. пл. 67°. 0,4 *г* III окисляют 1,2 *г* CrO_3 в 20 *мл* лед. CH_3COOH (прибавление 5 час., 80°; ~ 12 час., 15—20°), получают α,α′-дихлормуконовую к-ту, т. пл. 281° (разл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 39416. Н. В.

54255. Взаимосвязь конформации и сопряжения в ароматических эфирах. Часть I. Бадли, Смит, Виккарс (Interdependence of molecular conformation and conjugation in aromatic ethers. Part I. Baddeley G., Smith N. H. P., Vickars M. A.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2455—2462 (англ.)

Сняты УФ-спектры и определена скорость бромирования метиловых эфиров *о*-крезола и 2,6-ксилола (I и II) и эфиров C_6H_5OR (IIIa — г, при R = CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9) и *о*-$C_6H_4O(CH_2)_{n-3}$ (IVa — в при n = 5, 6 и 7). Относительная скорость бромирования в CH_3COOH при 25° равна: II, 0,39; I, 6,3; IIIa, 1,0; IIIб, 7,4, IIIв, 4,5, IIIг, 1,3; IVa, 7,6; IVб, 28; IVв, 1,4. Получены также значения параметров ур-ния Аррениуса для р-ции производных (V, VI, VIIa — г), соответствующих I, II сольволиза (в 90%-ном водн. спирте) хлорметильных и IIIa—IIIг (группа CH_2Cl всюду в пара-положении к алкоксигруппе). Ниже указаны 10^4 k мин$^{-1}$ при 25°, $E_{акт}$ *ккал.моль*$^{-1}$, 10^{-11} A в мин$^{-1}$: VI, 3,70, 20,0, 1,4; V, 510, 19,6, 100; IIIa, 130, 20,6, 140; IIIб, 185, 20,3, 120; IIIв, 325, 18,8, 17; IIIг, 82,0, 20,8, 120. Аналогичные величины для 5-хлорметилкумарана (VIII) равны 3630, 17,3, 15; для 6-хлорметилхромана (IX) 1060, 18,8, 55 и для 7-хлорметилгомохромана (X) 8,5, 21,0, 39. При введении в VIIa CH_3-группы в положение 3 скорость р-ции возрастает в 4 раза; вторая CH_3-группа значительно уменьшает скорость р-ции, так как электронные эффекты двух метильных групп в положении 3 и 5 полностью компенсируются пространственными затруднениями, создаваемыми взаимодействием соседних групп: CH_3O и CH_3. В VII реакционная способность возрастает в ряду R = *трет*-C_4H_9 < CH_3 < C_2H_5 < *изо*-C_3H_7; хотя порядок возрастания индуктивного эффекта: CH_3 < C_2H_5 < *изо*-C_3H_7 < *трет*-C_4H_9, но в VIIг ионизация затруднена пространственным взаимодействием *трет*-C_4H_9 группы и бензольного кольца. В VIII — X скорость р-ции уменьшается по мере увеличения размеров цикла, так как нарушается копланарность эфирной группы и бензольного кольца. Подобно сольволизу хлорметилпроизводных, скорость бромирования эфиров I—IV и их УФ-спектры меняются в зависимости от величины угла между плоскостями эфирной группы и бензольного кольца. IVв был синтезирован из 4-*о*-оксифенилбутанола-1 (XI) или из 4-*о*-метоксифенилбутанола-1. Последний получен восстановлением этилового эфира 4-*о*-метоксифенилбутановой к-ты с $LiAlH_4$. Для синтеза XI смесь пербензойной к-ты (1,2 моля) в $CHCl_3$ и 14,6 *г* тетралона-1 оставлена на 7 суток в темноте при 25°; после промывания 2н. Na_2CO_3 и разгонки получено 12,6 *г* лактона 4-*о*-оксифенилбутановой к-ты (т. кип. 134—144°/11 *мм*). 12 *г* лактона восстановлены $LiAlH_4$; выход XI 6,9 *г*, т. кип. 147—149°/0,34 *мм*, т. пл. 48—49°. Соединения с хлорметильной группой были получены действием сухого HCl на соответствующие оксипроизводные; впервые описаны VI (т. кип. 98—99°/0,32 *мм*), VIIв (т. кип. 88—90°/0,7 *мм*), VIII (т. пл. 41—42° из петр. эфира), IX (т. кип. 124°/0,15 *мм*) и X (т. кип. 113°/0,2 *мм*). Метилирование 4-бром-2,6-ксилола диметилсульфатом в присутствии щелочи дает метиловый эфир, т. кип. 117—120°/13 *мм*, который по методу Гриньяра был переведен в 4-метокси-3,5-диметилбензойную к-ту (XII), т. пл. 188—189° (из водн. сп.). Этиловый эфир XII при восстановлении дал 4-метокси-3,5-диметилбензиловый спирт, т. кип. 142—144°/9 *мм*; фенилуретан, т. пл. 107—107,5° (из лигр.). Восстановление этилового эфира 4-изопропоксибензойной к-ты дает 4-изопропоксибензиловый спирт, выход 90%, т. кип. 144—146°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190; α-нафтилуретан, т. пл. 98—99°. 4-*трет*-бутоксибензиловый спирт (XIII) синтезирован следующим образом. Из *п*-нитроанилина через *п*-нитробензолдиазонийборфторид получен *п*-фторнитробензол (XIV). К р-ру 33,6 *г* K в 480 *мл* абс. *трет*-C_4H_9OH, при 23°, быстро добавляют 120 *г* XIV, энергично встряхивают и оставляют на 24 часа при ~ 20°. Выход *п*-*трет*-бутоксинитробензола (XV) 66%, т. кип. 150—151°/11 *мм*. 110 *г* XV в 440 *мл* 95%-ного водн. спирта кипятят 3 часа с 180 *г* порошка Fe и 44 *мл* конц. HCl, добавляют 200 *мл* водн. спирта (1 : 19), по охлаждении слегка подщелачивают NH_4OH и перегоняют с паром; выход *п*-*трет*-бутоксианилина 78%, т. пл. 72—74° (из петр. эф.). Этот амин был переведен в *п*-*трет*-бутоксибензонитрил (Синтезы органич. препаратов, Изд-во ин. лит., 1952, сб. I, 591), выход 37%, т. кип. 94—95°/0,8 *мм*. Смесь 27 *г* нитрила, 810 *г* 3%-ной H_2O_2 и 45 *г* 25%-ного KOH медленно нагревают до 45°, перемешивают 2 часа и постепенно охлаждают до ~ 5°. Выделяется осадок *п*-*трет*-бутоксибензамида (XVI), выход 70%, т. пл. 134—135,5° (из H_2O). 20 *г* XVI и 200 *мл* 4%-ного NaOH кипятят 18 час., охлаждают, экстрагируют эфиром и подкисляют 2 н. H_2SO_4; выход *п*-*трет*-бутоксибензиловой к-ты (XVII) 95%, т. пл. 138—140° (из водн. сп.). $LiAlH_4$ восстанавливает XVII до XIII. Взаимодействием IVa (13 *г*), $AlCl_3$ (15 *г*) безводн. HCN (11,9 *г*) и сухого HCl в абс. бензоле (15 *мл*) получен с выходом 62% 5-формилкумаран (семикарбазон, т. пл. 211,5—212° из сп.), который $LiAlH_4$ восстановлен до 5-оксиметилкумарана, выход 51%, т. кип. 152—155°/8 *мм*. Аналогично синтезирован 6-формилхроман (выход 60%, т. кип. 152—155°/9 *мм*, семикарбазон, т. пл. 218—218,5° (разл., из CH_3OH)), а из него — 6-оксиметилхроман, выход 68%, т. кип. 159—160°/7 *мм*; фенилуретан, т. пл. 91,5—92° (из лигр.). Для синтеза 7-оксиметилгомохромана (XVIII) р-р $AlCl_3$ (0,093 моля) и CH_3COCl (0,096 моля) в 20 *мл* этиленхлорида постепенно добавляют к р-ру IVв (0,074 моля) в 50 *мл* этиленхлорида при < 5°; через 30 мин. разлагают льдом и HCl и получают 7-ацетилгомохроман (XIX), выход 92%, т. кип. 155—157°/5 *мм*, $n^{15}D$ 1,5642; семикарбазон, т. пл. 205—205,5° (из сп.). Окисление XIX гипохлоритом приводит к гомохроманкарбоновой-7 к-те (XX), выход 92%, т. пл. 165—165,5° (из водн. сп.). Этиловый эфир XX был восстановлен $LiAlH_4$ в XVIII, выход 78%, т. кип. 128—129°/0,19 *мм*; фенилуретан, т. пл. 83—83,5° (из лигр.) Г. Балуева

54256. Основность метил-1,2-бензантраценов. Маккор, Даллинга, Крейзинга, Хофстра (The basicities of the methyl 1,2-benzanthracenes. Mackor E. L., Dallinga G., Kruizinga J. H., Hofstra A.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 6, 836—844 (англ.)

1,2-бензантрацен (I) и его гомологи в конц. к-тах ведут себя как основания: X + HF ⇄ XH+ + F−; H+

присоединяется в положениях 10 или 9 с образованием изомерных катионов соответственно (A) и (B). Значения константы равновесия р-ции K_x, являющиеся мерой основности I, определены измерением коэф. распределения их в 1 *M* NaF в HF и *н*-гептане при 0° для I, 2′-, 3′-, 4′-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-монометил- и 9,10-диметилпроизводных I. Исследованы спектры поглощения этих в-в в УФ- и видимой области в безводн. HF при 20°; найдены 2 сильные полосы поглощения: $\sim$5300 и $\sim$4600 A, с изменяющейся в зависимости от положения CH_3 относительной интенсивностью. Авторы связывают их происхождение с наличием ионов A (5300) и B (4600) и вычисляют относительные конц-ии обоих ионов и их коэф. активности для исследуемых в-в. Установлено, что замещение в положениях: 3-, 6- и 9-увеличивает K_A; в положениях 7 и 10 — увеличивает K_B; в положениях 2′-, 3′-, 4′ — влияет мало; 4, 5, 8 — K_A и K_B малы из-за взаимодействия с CH_2 и $K_A > K_B$. А. Сергеев

54257. Основность моновинилпиридинов. Петшик, Уайли, Мак-Даниэл (Base strength of monovinylpyridines. Pietrzyk Alexander, Wiley Ronald, McDaniel Darl), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 1, 83—84 (англ.)

Измерены термодинамич. константы основности (pK_a) пиридина (I) и его винильных производных при 25°: I, 5,15; 2-винил-I, 4,92; 3-винил-I, 4,87; 4-винил-I, 5,62; 2-метил-5-винил-I, 5,67. Из этих данных вычислено значение σ Хамметта для винильной группы в мета-положении (+0,049) и в пара-положении (—0,083); таким образом винильная группа в первом случае является электроноакцепторной, а во втором электронодонорной группой. Г. Балуева

54258. Сольволиз органических анионов и омыление простых эфиров. Койвисто (The solvolysis of organic anions and the saponification of simple esters. Koivisto Aulis), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1956, Sar. A 11, № 73, 1—45 (англ.)

Скорость омыления простых эфиров карбоновых к-т в присутствии сильных оснований (гидроокиси щел. металлов) весьма чувствительна к изменениям р-рителя. Исходя из допущения, что в р-ции омыления сольватационные факторы, влияющие на стадию, определяющую скорость, по своей природе одинаковы с факторами, влияющими на р-цию переноса протона, $HA + NaOH \rightleftarrows NaA + H_2O$, автор изучил влияние р-рителя на теплоту указанной р-ции переноса протона и на скорость омыления в том случае, когда омыление проходит под влиянием обратимой р-ции (солевой гидролиз). В р-ции переноса протона в качестве доноров протона служили простые карбоновые к-ты и фенол. Р-рителями были смеси воды и различных спиртов. Было найдено, что теплота переноса протона меняется с р-рителем подобно тому, как изменяется энергия активации гидролиза эфиров в присутствии щел. гидроокисей. Энергия активации возрастает, когда свободная теплота переноса падает и обратно. При исследовании влияния р-рителя на скорость омыления акцептором протона был ион фенолята. Были исследованы эфиры уксусной к-ты и низших спиртов; р-рителями служили смеси воды и соответствующих спиртов. Было найдено, что энергия активации очень мало меняется с составом р-рителя. (Это прямое следствие влияния р-рителя на теплоту исследованной р-ции переноса протона). Скорость омыления меняется почти линейно с изменением конц-ии воды, если последнюю выражать в молярных долях. При постоянном составе р-рителя скорость пропорциональна фактору [эфир][фенолят]/[фенол]. Показано, что влияние р-рителя одинаково при сольволизе анионов карбоновых к-т и фенолят-иона. При исследовании влияния р-рителя на теплоту переноса протона с точки зрения термодинамики, было найдено, что в р-рителях с высоким содержанием воды теплота переноса протона меняется однотипно изменению теплоты десорбции или абсорбции при переносе щел. гидроокиси из одного р-рителя в другой. Следовательно, влияние донора протона и его соли на теплоту переноса протона в значительной мере уравновешивает друг друга. Влияние р-рителя на гидролиз эфиров было исследовано в присутствии катализатора — гидроокисей щел. металлов. При использовании в качестве р-рителя смеси спирта (метанол) и индифферентного р-рителя (этиловый эф., бзл.) скорость гидролиза эфира (метилацетат) быстро возрастает по мере уменьшения содержания спирта в смеси. Фактором, определяющим скорость, является отношение кол-в присутствующей щелочи и спирта. В таких р-рителях, как и в чистых спиртах, р-ция идет по ур-нию третьего порядка. Результаты, полученные при исследовании влияния р-рителя на скорость гидролиза нескольких эфиров, вместе с данными, опубликованными в литературе, показывают, что влияние р-рителя одинаково для большого числа эфиров. Механизм щел. гидролиза эфира обсуждается, исходя из предпосылки об одинаковом влиянии сольватационных сил на эту р-цию и на р-цию переноса протона. Теоретически было рассмотрено также влияние на скорость гидролиза равновесия гидроксил-алкоксил. Резюме автора

54259. Кинетика щелочного гидролиза ряда первичных и вторичных алкилацетатов. Сарел, Цзай Линь, Ньюман (Rates of alkaline hydrolysis of a series of primary and secondary alkyl acetates. Sarel Shalom, Tsai Lin, Newman Melvin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5420—5423 (англ.),

Изучена кинетика щел. гидролиза ряда разветвленных первичных и вторичных алкилацетатов в 70%-ном диоксане при 20 и 30° с целью выбора таких алкильных радикалов, которые позволили бы снизить побочные р-ции при конденсациях с участием сложных эфиров. Найдены следующие величины константы скорости $k \cdot 10^3$ (*л/моль·сек*) для R в CH_3COOR при 20°; первичные CH_3 54; C_2H_5 35; $(CH_3)_3CCH_2CH_2$ 21; $(C_2H_5)(CH_3)CHCH_2$ 12,5; $(CH_3)_3CCH(CH_3)CH_2$ 10; $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2$ 10; $(CH_3)_3CCH_2$ 8,6; $(C_2H_5)(CH_3)_2$-CCH_2 6,0; $(CH_3)_2CHCH(C_2H_5)CH_2$ 5,3; $(C_2H_5)_2CHCH_2$ (I) 5,1; (*н*-C_4H_9)$(C_2H_5)CHCH_2$ (II) 5,1; $(C_2H_5)_2(CH_3)CCH_2$ 3,7; $(CH_3)_2CHCH$ (*изо*-C_3H_7)CH_2 2,5; $(CH_3)_3CCH(C_2H_5)$-CH_2 (III) 1,7; $(C_2H_5)_3CH_2$ (IV) 1,5; циклоалкильные производные $(CH_2)_2CHCH_2$ 31; $(CH_2)_3CHCH_2$ 23; $(CH_2)_4CHCH_2$ 16; $(CH_2)_5CHCH_2$ 10 (а также $CH_2{=}CHCH_2$ 62) при 30°; вторичные $(CH_3)_2CH$ 12,4; $[(CH_3)_2CH]$-$(CH_3)CH$ 5,1; $[(CH_3)_2CH](C_2H_5)CH$ 1,0 $[(CH_3)_3C](CH_3)CH$ 0,93; $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CH$ 0,56; третичный $(CH_3)_3C$ 0,8. Чем выше мол. рефракция эфира, тем меньше *k*. Внутри каждого ряда изомеров *k* тем меньше, чем ближе разветвление к эфирной группе. Для ацетатов с разветвленными первичными спиртами найдена линейная зависимость между энергией активации и lg*PZ*, но точки для III и IV лежат выше соответствующей прямой благодаря стерич. препятствиям. Из радикалов, снижающих скорость гидролиза, авторы рекомендуют использовать при р-циях конденсации сложные эфиры I и II, так как соответствующие спирты более доступны. А. Ревзин

54260. Влияние заместителя на скорость гидролиза фторированных эфиров. Моффат, Хант (The effect of substituents upon the rates of hydrolysis of fluorinated esters. Moffat Arlo, Hunt Herschel), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 54—56 (англ.)

С целью выявления связи между строением и гидролитич. стойкостью эфиров перфторированных к-т, кондуктометрич. методом изучен гидролиз эфиров трифторуксусной к-ты, CF_3COOR (I), где R = CH_3 (а), C_2H_5 (б), *н*-C_3H_7 (в), *н*-C_4H_9 (г), *н*-C_5H_{11} (д), *н*-C_6H_{13} (е) и *н*-$C_{10}H_{21}$ (ж), а также этиловых эфиров пентафторпропионовой и гептафтормасляной к-т (II и III) в 70%-ном водн. ацетоне. Ниже приведены в-во, т. кип. °C/750 *мм*, $n^{20}D$, энергия активации (E в *ккал.моль*$^{-1}$) и предэкспоненциальный множитель (ln PZ): Iа, 43, 1,29073, 7,8, 3,40; Iб, 61,3, 1,30725, 7,3, 0,53; Iв, 81,9, 1,32382, 8,7, 2,17; Iг, 104,0, 1,33923, 8,3; 1,68; Iд, 125,0, 1,35194, 8,8, 2,04; Iе, 146,0—146,5, 1,36253, 8,7, 1,93; Iж, 229,5 (при 744 *мм*), 1,3911, 10,1, 3,70; II, 76,5, 1,30110, 11,7, 4,92; III, 96,6, 1,30254, 12,2, 5,20. Во всех случаях отмечен псевдо-первый порядок р-ции. Константа скорости р-ции (k) для I быстро падает с увеличением длины цепи; связь k со структурой заместителя может быть выражена ур-нием $\ln k = a/M + b$, где a и b константы, а M — мол. вес R в I. Это ур-ние может быть преобразовано в $A = a(M_0 - M) / 2{,}303 \cdot M_0 M$, где M_0 — мол. вес CH_3—. Константы заместителей, A, вычисленные из второго ур-ния, совпадают со значениями A, вычисленными Тафтом из скоростей щел. гидролиза эфиров карбоновых к-т (Taft R. W., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2729). В ряду $R'COOC_2H_5$, где R' = CF_3, C_2F_5 и C_3F_7, (Iб, II и III) соблюдается зависимость $\ln\ k = a'(M + \Delta M) + b'$, где a' и b' — константы, M — мол. вес группы C_2H_5 и ΔM — разность мол. весов рассматриваемого эфира и Iб. Все изученные эфиры были получены взаимодействием соответствующих к-т и спиртов, тщательно промыты, высушены и перегнаны на колонке (18 теоретич. тарелок). Г. Балуева

54261. **Гидролиз хлорметиларилсульфидов.** Бордуэлл, Купер, Морита (The hydrolysis of chloromethyl aryl sulfides. Bordwell F. G., Cooper Glenn D., Morita H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 376—378 (англ.)

Для проверки предложенного ранее механизма гидролиза α-хлорэфиров и тиоэфиров (Böhme H., Ber., 1941, **74**, 248) и для определения влияния заместителей кондуктометрич. методом измерена скорость гидролиза ряда мета- и пара-замещ. фенилхлорметилсульфидов $RC_6H_4SCH_2Cl$ (I) в 50% (по объему) водн. диоксане. Р-ция идет по ур-нию первого порядка, автокатализ отсутствует. Для различных R получены следующие значения $k \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$ при 34,85°, $E_{акт}$ в *ккал/моль* и $\Delta S_{акт}$ в энтр. ед.: *n*-CH_3O, 3000, 20, —2,8; *n*-CH_3, 1400, 22,5, 3,8; *м*-CH_3, 700, —, —; H, 560, 20, —6,3; *n*-Cl, 140, —, —; *n*-Br, 90, —, —; *м*-Cl, 49, —, —; *n*-NO_2, 5,7, 21,5, —10,6. Для р-ции хорошо соблюдается ур-ние Хамметта, $\lg k/k_0 = \rho\sigma$; ρ равно —2,6. Полученные результаты опровергают возможность течения р-ции через присоединение протона в первой стадии и свидетельствуют, по мнению автора, в пользу ионизационного механизма по схеме: $RC_6H_4SCH_2Cl \rightarrow [RC_6H_4\ddot{S}CH_2^+ \longleftrightarrow RC_6H_4\overset{+}{S}{=}CH_2] + Cl^-$. I были синтезированы действием SO_2Cl_2 на соответствующие метиларилсульфиды (РЖХим, 1956, 54361) (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): *м*-CH_3, —, 125/16; *n*-CH_3, 83, 125—126/15; *м*-Cl, 75, 115—116/5; *n*-Cl, 68, 128—129/12; *n*-Br, —, 150/15; *n*-NO_2, 91, т. пл. 62—64° (из бзл.-пентана). Г. Балуева

54262. **Соседние атомы углерода и водорода. XXIV. Некоторые 2-арил-1-алкилбензолсульфонаты, содержащие метоксильные группы.** Уинстейн, Хек (Neighboring carbon and hydrogen. XXIV. Some methoxyl-substituted 2-aryl-1-alkyl benzenesulfonates. Winstein S., Heck Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4801—4806 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза следующих 2-арил-1-алкилбензолсульфонатов (I) в CH_3COOH и HCOOH: фенилэтил-*n*-бромсульфоната (II), фенилэтил-*n*-толуолсульфоната (III), *м*-анизилэтил-*n*-бромсульфоната (IV), 3,5-диметоксифенилэтил-*n*-бромбензолсульфоната (V), 2,4-диметоксифенилэтил-*n*-бромбензолсульфоната (VI), 2,2-диметил-2-анизилэтил-*n*-толуолсульфоната (VII); 2,2-диметил-2-*м*-метоксифенилэтил-*n*-толуолсульфоната (VIII), 3,4-диметоксифенил-2-пропил-*n*-толуолсульфоната (IX), 1-фенил-1*n*-анизилпропил-2-*n*-бромбензолсульфоната — диастереоизомер Б (X) и диастереоизомер А (XI). По мономолекулярному закону реагируют все I за исключением VI, бо́льшая скорость ацетолиза которого вызвана участием в образовании переходного состояния («anchimeric assistens») арильной группы, проявляющегося вне зависимости от р-рителя. При добавлении буферов ($LiClO_4$, CH_3COONa) константа скорости ацетолиза VI изменяется равномерно. Ацетолиз VI не сопровождается перегруппировкой и приводит к 2,4-диметоксифенилэтилацетату. В случае II и III участие в переходном состоянии фенильной группы изменяется в зависимости от среды, возрастая в ряду спирт-CH_3COOH-HCOOH, в случае X и XI участие арильного заместителя возрастает при переходе от спирта к CH_3COOH. Ацетолиз X и XI проходит в 40, соответственно 22 раза быстрее ацетолиза 1,1-дифенил-2-пропил-*n*-бромбензолсульфоната (XII). Учитывая участие различных конформаций X, XI и XII в ацетолизе авторы рассчитали, что в условиях участия арильных заместителей *n*-CH_3O-группа увеличивает скорость процесса ацетолиза в 62 раза. Наличие *м*-CH_3O-группы уменьшает скорость ацетолиза как в условиях участия арильного заместителя, так и в тех случаях, когда последний в р-ции непосредственно не участвует. При изучении скорости сольволиза I получены следующие результаты (указаны I, р-ритель, т-ра (°C), добавка (~ 0,03 *M*) k (сек$^{-1}$), энтальпия активации (*ккал/моль*), энтропия активации (в энтр. ед.)): II, CH_3COOH, 75, —, (8,48 ± 0,09) · 10^{-7}, 24,9—15,2; II, CH_3COOH, 100, 15, —, (1,02 ± 0,01) · 10^{-5}, —, —; II, HCOOH, 50, HCOONa, (6,48 ± 6) · 10^{-6}, —, —; II, HCOOH, 75, CH_3COONa, (1,01±0,01) · 10^{-4}, 23,9, —8,6; III, HCOOH, 50, HCOONa, (2,54 ± 0,05) · 10^{-6}, —, —; III, HCOOH, 75, HCOONa, (4,10 ± 0,04) · 10^{-5}, 24,9, —9,5; IV, CH_3COOH, 75, —, (8,11 ± 0,15) · 10^{-7}, —, —; V, CH_3COOH, 75, —, (7,81 ± 0,09) · 10^{-7}, —, —; V, HCOOH, 75, HCOONa, (2,82±0,08) · 10^{-5}, 23,6, —11,8; VI, CH_3COOH, 50, —, 4,74 · 10^{-5}, —, —; VI, CH_3COOH, 50, CH_3COONa, (1,07 ± ± 0,05) · 10^{-4}, —, —; VI, CH_3COOH, 75, CH_3COONa (1,28 ± 0,06) · 10^{-3}, 22,2, —10,4; VI, CH_3COOH, 50, $LiClO_4$, (1,49 ± 0,01) · 10^{-4}, —, —; VI, 50, *n*-$BrC_6H_4SO_3Na$, (3,64 ± 0,03) · 10^{-5}, —, —; VI, HCOOH, 25, —, (15,22 ± ± 0,21) · 10^{-4}, —, —; VI, HCOOH, 75, —, 6,79 · 10^{-2}, — —; VII, CH_3COOH, 25, —, (5,32 ± 0,09) · 10^{-6}, —, —; VII, CH_3COOH, 50, —, (1,21 ± 0,02) · 10^{-4}, 23,2, —4,4; VII, CH_3COOH, 75, —, 1,77 · 10^{-3}, —, —; VII, CH_3COOH, 50, CH_3COONa, (1,23±0,01) · 10^{-4}, —, —; VII, HCOOH, 25, HCOONa, (8,31 ± 0,08) · 10^{-4}, —, —; VII, HCOOH, 50, —, 1,53 · 10^{-2}, —, —; VIII, CH_3COOH, 75, —, (1,39 ± ±0,01) · 10^{-5}, 25,4, —8,1; VIII, CH_3COOH, 100, —, (1,75 ± 0,04) · 10^{-4}, —, —; VIII, HCOOH, 50, HCOONa (1,05 ± 0,01) · 10^{-4}, —, —; IX, CH_3COOH, 50, —, (1,15 ± ± 0,2) · 10^{-5}, —, —; IX, CH_3COOH, 75, —, (1,84 ± 0,2) · · 10^{-4}, 24,1, —6,6; X, CH_3COOH, 25, —, (1,56 ± 0,04) · · 10^{-5}, —, —; X, CH_3COOH, 50, —, (3,64 ± 0,05) · 10^{-4}, 24,1, —1,8; XI, CH_3COOH, 25, —, (8,56±0,13) · 10^{-6}, —, —; XI, CH_3COOH, 50, (2,18 ± 0,02) · 10^{-4}, 24,1, —0,8. 32 *г* 3,5-диметоксифенилуксусной к-ты восстанавливают посредством 6,3 *г* $LiAlH_4$ (эф., кипячение 1 час) до 2-(3,5-диметоксифенил)-этанола, выход 26,8 *г*, т. кип. 140°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5387. Аналогично 2,4-диметоксифенилуксусная к-та дает 2-(2,4-диметоксифенил)-

этанол, выход 70%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.). 40 *г* *n*-метоксибензилцианида (**XIII**), 16 *г* NaH и 500 *мл* эфира перемешивают 20 час. при 20°, добавляют 90 *г* CH_3J, перемешивают 2 дня, разбавляют водой и выделяют α-метил-*n*-метоксибензилцианид, выход 25 *г*, т. кип. 147,5—148,5°/12,5 *мм*, т. пл. 37—38° (из петр. эф.). Из **XIII** и избытка CH_3J получают по ранее описанному методу (Heyninger E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4862) α,α-диметил-*n*-метоксибензилцианид (**XIV**), выход 53%, т. кип. 110°/3 *мм*. Гидролиз **XIV** приводит к *n*-анизилдиметилуксусной к-те, выход 52%, т. пл. 88—89,5° (из водн. CH_3OH), которую восстанавливают $LiAlH_4$ до 2-*n*-анизил-2,2-диметилэтанола, выход 89%, т. пл. 46—47,5° (из петр. эф.). Аналогично из *м*-метометоксибензилцианида через α,α-диметил-*м*-метоксибензонитрил (выход 63%, т. кип. 139,5—144,5°/ /13,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5116) синтезируют *м*-анизилдиметилуксусную к-ту, выход 43%, т. пл. 56—58°. Восстановлением 3,4-диметоксифенилацетона посредством $LiAlH_4$ получают 3,4-диметоксибензилметилкарбинол, выход 62%, т. кип. 137—140°/4 *мм*, т. пл. 46—47,5° (из сп.). Приведены т. пл. (°C) следующих **I**: **II**, 59—60; **IV**, 40,5—41,5; **V**, 76,5—77,5; **VI**, 72—73; **VII**, 44—46; **VIII**, 78—79; **IX**, 55—57; **X**, 71—72; **XI** 75,5—76,5. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1957, 44666. Л. Бергельсон

54263. Кинетика нуклеофильного замещения ионом CH_3O в азанафталиновой системе. Сопоставление влияния заместителей Cl и *n*-$CH_3C_6H_4S$ в трех различных реакциях. Иллуминати, Марино (Cinetica di sostituzione nucleofila con lo ione CH_3O nei sistemi aza-naftalenici. Confronto tra gli effetti dei sostituenti Cl e *p*-$CH_3C_6H_4S$ in tre diverse reazioni. Illuminati Gabriello, Marino Gianlorenzo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 5, 318—323 (итал.)

Изучена кинетика нуклеофильного замещения 4-Cl на CH_3O в 4,7-дихлор-(**I**) и 4-хлор-7-*n*-толилмеркаптохинолине (**II**). Найдены $K_2 \cdot 10^4$ *лмоль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ при 67,8 и при 86,3° и $E_{акт}$ *ккал/моль* для 4-хлорхинолина, 1,20, 7,23 и 23,62; для **I** 11,58, 46,0, 18,15, и для **II**, 3,00, 15,2 и 21,35. Полученные результаты сравнены с данными обмена 4-Cl на *n*-$CH_3C_6H_4S$ в **I** и **II** и 4-OH на *n*-$CH_3C_6H_4S$ в 4-окси-7-хлор- и 4-окси-7-*n*-толилмеркаптохинолине (см. РЖХим, 1957, 15383, 26639). Скорость нуклеофильного замещения снижается во всех трех типах р-ций в зависимости от заместителей в положении 7 в порядке Cl > *n*-$CH_3C_6H_4S$ > H; этот порядок сохраняется вплоть до 300° (в случае **I** и **II**). Л. Яновская

54264. Кинетика и механизм бромирования фенола бромом и йодистым бромом в ледяной уксусной кислоте и четыреххлористом углероде. Йеддanaпалли, Гнанапрагасам (Kinetics and mechanism of bromination of phenol with bromine and iodine bromide in glacial acetic acid and carbon tetrachloride. Yeddanapalli Lourdu M., Gnanapragasam N. S.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4934—4943 (англ.)

Изучена кинетика р-ции фенола с Br_2 и JBr в лед. CH_3COOH и в CCl_4 при 0—40°. Порядок р-ции с Br_2 в CH_3COOH первый по фенолу и первый по Br_2, энергия активации (*E* в *ккал/моль*$^{-1}$) равна 4,83. Р-ция с JBr в CH_3COOH (*E* 9,72) и обе р-ции в CCl_4 имеют третий порядок (второй по JBr и первый по фенолу). Опытами, проведенными в обоих р-рителях со смесями J_2 и Br_2, взятыми в различных соотношениях, установлено, что максим. скорость р-ции имеет место при наличии эквимолекулярных кол-в JBr и Br_2, что доказывает каталитич. природу действия JBr в р-ции бромирования. В CCl_4, как с Br_2, так и с JBr, скорость р-ции несколько возрастает с т-рой в интервале 0—20° (*E* соответственно, 3,24 и 3,44), после чего заметно падает в интервале 20—40° (*E* —24,37 и —18,46). Механизм р-ции с Br_2 заключается в образовании промежуточного активированного комплекса ($C_6H_5OHBr^+$-Br^-), в котором бром поляризован, и в дальнейшем отщеплении Br^- с переходом в катион $C_6H_5OHBr^+$; последний, теряя протон, превращается в конечный продукт р-ции C_6H_4BrOH. В среде CCl_4 поляризация брома в комплексе не имеет места и отрыв брома осуществляется в виде Br_3^- при р-ции комплекса со второй молекулой Br_2. Первой стадией р-ции с JBr в обоих р-рителях является распад JBr на J_2 и Br_2, далее идет образование активированного комплекса и его р-ция с JBr, при этом бром уходит в виде JBr_2^-. Измерена также скорость р-ции анизола с JBr в CCl_4; р-ция кинетически третьего порядка и имеет отрицательный температурный коэф. в интервале 20—40°; *E* в этом интервале —8,89. Г. Балуева

54265. Кинетика метилирования и этилирования бензола и толуола в 1,2,4-трихлорбензоле под влиянием бромистого алюминия. Механизм реакции алкилирования. Юнг, Смут, Браун (Kinetics of methylation and ethylation of benzene and toluene in 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of aluminum bromide; mechanism of the alkylation reaction. Jungk Hans, Smoot Charles R., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2185—2190 (англ.)

Измерена скорость алкилирования C_6H_6 и толуола действием RBr в 1,2,4-трихлорбензоле в присутствии $AlBr_3$. В начальной стадии р-ция идет по ур-нию третьего порядка (первый порядок по отношению к каждому компоненту), но в дальнейшем прекращается, далеко не дойдя до конца, что, по мнению авторов, связано с уменьшением конц-ии катализатора ($AlBr_3$) за счет образования стабильного σ-комплекса. Толуол реагирует быстрее C_6H_6; относительные скорости (ОС) р-ции метилирования равны 5,1 и этилирования 2,89. Для р-ции с C_6H_6 ОС, энергии активации (в *ккал/моль*$^{-1}$) и энтропия активации (в энтр. ед.) при различных RBr равны: CH_3, 1, 14,6, —20,4; C_2H_5, 57, 10,7, —25,1; *изо*-C_3H_7, > 2500, —, —. Р-ция метилирования идет, по-видимому, по механизму замещения, в котором нуклеофильная атака ароматич. ядра направлена на способное к поляризации аддитивное соединение $RBr:AlBr_3$. Участие в р-ции ионных пар или карбонийионов менее вероятно. При замене CH_3 в RBr на C_2H_5 и далее на *изо*-C_3H_7 степень ионизации связи C—Br в RBr в переходном состоянии повышается; тем самым уменьшается роль нуклеофильной атаки бензольного ядра. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 30468. Г. Балуева

54266. Реакционная способность ароматических соединений. Часть I. Влияние заместителей на кислотное расщепление фенилтриметилсиланов. Иборн (Aromatic reactivity. Part I. Effects of subsituents on the acid cleavage of phenyltrimethylsilanes. Eaborn C.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4858—4864 (англ.)

Спектрофотометрически измерена скорость расщепления ряда замещ. фенилтриметилсиланов, $RC_6H_4Si(CH_3)_3$ в водн. CH_3OH в присутствии катализатора ($HClO_4$) при 51,2°. Для различных R получены следующие значения относительных скоростей ($k_{от}$) р-ции: *n*-$(CH_3)_2N$ (**I**), $\sim 3{,}0 \times 10^7$; 2,4,6-$(CH_3)_3$, 53600; *n*-OH (**II**), 10700; *n*-OCH_3, 1510; *n*-$(CH_3)_3SiCH_2$ (**III**), 315; *o*-OCH_3, 335; *n*-CH_3, 21,1; *n*-C_2H_5, 19,5; *o*-CH_3, 17,8; *n*-*изо*-C_3H_7 (**IV**), 17,2; *n*-*трет*-C_4H_9 (**V**), 15,6; *м*-$(CH_3)_3SiCH_2$, 6,2; *n*-C_6H_5 (**VI**), 3,55; *n*-$(CH_3)_3Si$, 2,5; *м*-CH_3; 2,3; H, 1; *n*-F 0,75; *n*-Cl (**VII**), 0,13; *n*-Br, 0,10. По степени активирующего влияния пара-алкилзаместители располагаются в порядке $CH_3 > C_2H_5 >$ *изо*-$C_3H_7 >$ *трет*-C_4H_9, хотя р-ция отщепления силилгруппы сопровождается атакой положительно заряженной частицы; для по-

добных р-ций обычно принимают, что порядок активирующего влияния должен быть обратен порядку сверхсопряжения заместителей (РЖХим, 1954, 46129). Для группы CH_3 эффект в мета- и в пара-положении практически одинаков; группа $(CH_3)_3SiCH_2$ в пара-положении более активна, чем в мета. Незначительный эффект группы *м*-$(CH_3)_3SiCH_2$, по-видимому, обусловлен пространственными препятствиями сольватации. Более сильное активирующее влияние *n*-OH по сравнению с *n*-OCH_3 объясняется не только сверхсопряжением группы OH с ядром, но и образованием водородной связи между р-рителем и кислородом группы OH, что повышает электронодонорные свойства последней. Наибольшим активирующим влиянием обладает группа *n*-$N(CH_3)_2$; скорость р-ции **I** повышается с увеличением конц-ии $HClO_4$ примерно до 0,1 *M*, после чего медленно падает. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными по влиянию изученных заместителей на некоторые другие электрофильные р-ции. Для групп *м*- и *n*-CH_3, *n*-OCH_3, *n*-OH и *n*-$N(CH_3)_2$ соблюдается постоянство отношения $\lg k'_{от} : \lg k_{от}$, где $k'_{от}$ — относительная скорость мол. галоидирования и ряда других р-ций RC_6H_5 (значения $k_{от}$ см. выше), что указывает на применимость ур-ния Гамметта к исследуемой р-ции; значительные отклонения наблюдаются для *n*-C_6H_5 и пара-галоид-заместителей. Таким образом характер влияния заместителей на разрыв связей C—H и C—Si одинаков, но в последнем случае влияние выражено несколько слабее (уменьшение величины ρ). Впервые получены **V**, т. пл. 78° (из водн. сп.) и **IV**, т. кип. 126—127°/40 *мм*, 222°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4914, р-цией $(CH_3)_3SiCl$ с соответствующим арилмагнийбромидом в эфире. Определены или исправлены константы: **VII**, т. кип. 211,5°, т. пл. 0°, $n^{20}D$ 1,5097, **VI**, т. пл. 55,5° (из сп.); **II**, т. пл. 76° (из петр. эф.); **I**, т. пл. 27,5°; **III**, т. пл. 16,5°. Все т-ры плавления исправлены. Г. Балуева

54267. Кинетика и механизм реакции нитрозобензолов с бисульфитом. Кресс е, Мантей (Kinetik und Mechanismus der Reaktion von Nitrosobenzolen mit Hydrogensulfit. Kreße Günter, Manthey Hubertus), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1412—1422 (нем.)

Кинетика р-ции нитрозобензола (**I**) с $NaHSO_3$ изучалась в 50%-ном CH_3OH при pH 4,9—6,1, ионной силе р-ра 0,6 и т-ре 15—25° спектрофотометрически и с помощью хроматографии на бумаге. Основная р-ция $I + 2NaHSO_3 \rightarrow NaO_3SC_6H_4$, $NHSO_3Na$ (**II**) $+ H_2O$. Первая стадия р-ции протекает по 1-му порядку относительно конц-ий **I** и $NaHSO_3$ с константой скорости k_2; величина $k_2[H+]$ постоянна; энергия активации *E* 10,65 *ккал/моль*. Механизм этой стадии состоит в нуклеофильном присоединении SO_3^{2-} к **I** с образованием промежуточного в-ва, имеющего структуру бирадикал-иона $[C_6H_5—\dot{N}—O^-, \cdot SO_3^-]$. Во второй стадии это в-во перегруппировывается в фенилгидроксиламин- N-сульфокислоту, которая реагирует со второй молекулой $NaHSO_3$ с образованием **II**. Изучена также первая стадия р-ции замещ. **I** в смеси $CH_3OH : H_2O = 7 : 3$. При pH 5,3 реакционная способность уменьшается в ряду заместителей *м*-NO_2 > *n*-Cl > H > *n*-CH_3 > *n*-$N(CH_3)_2$. Этот ряд (кроме $N(CH_3)_2$) следует ур-нию Хамметта с величиной $\rho = 2,65$. Величина *E* и предэкспонента для $N(CH_3)_2$ значительно ниже, чем для других членов ряда. А. Ревзин

54268. α- либо β-отщепление при разложении эфиров органическими соединениями щелочных металлов. Летсингер, Полларт (α-versus β-elimination in the cleavage of ethers by organoalkali metal compounds. Letsinger Robert L., Pollart Dale F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6079—6085 (англ.)

Исследован механизм образования этилена при расщеплении пропилнатрием (**I**) следующих эфиров: $C_6H_5OC_2H_5$ (**II**), *n*-$(CH_3)_3CC_6H_4OC_2H_5$ (**III**), $C_6H_5CD_2$-OC_2H_5 (**IV**) и $(C_6H_5)_2CHOC_2H_5$ (**V**). Применив **II** и **III**, почти полностью дейтерированные в α-положении этильной группы, авторы показали, что образование этилена протекает через отщепление H из β-, а не из α-положения этильной группы. Выход $C_2H_2D_2$ из **II** 28%, из **III** 42% (при 50° в октане с избытком **I**). Пропан, образующийся из **I**, в обоих случаях содержал менее 2% C_3H_7D. *n-Трет*-бутилфенол, выделенный в опытах с **III**, не содержал D, что отвергает предположение о первичном отщеплении H из орто-положения бензольного кольца **III** с последующим присоединением к нему D из α-положения этильной группы. Разложение **IV** в тех же условиях шло уже при 0° и с выходом C_2H_4 91%. Образовавшийся пропан состоял на 80% из C_3H_7D и на 20% из C_3H_8; бензиловый спирт содержал в α-положении H и D. Таким образом, при разложении **IV**, в отличие от **II** и **III** первичная атака основания направлена не на β-положение этильной группы, а на α-положение бензильной. Авторы предлагают механизм этого процесса, в котором переходное состояние (*A*) аналогично предложенному ранее (РЖХим, 1955, 42848). При разложении **V**, кроме бензгидрола образуется 44% $(C_6H_5)_2C(OH)C_2H_5$ (**VI**), что свидетельствует о миграции этильной группы, происходящей наряду с ее отщеплением. По аналогии с расщеплением **IV**, а также учитывая образование

$$C_6H_5CD_2OCH_2CH_3 + C_3H_7Na \rightarrow [C_6H_5C^-DOCH_2CH_3]Na^+ + C_3H_7D \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{A}{\begin{matrix} C_6H_5CD & — & O \\ \vdots & \ominus & \vdots + \\ H \cdots & CH_2 & \cdots CH_2 \end{matrix}} Na^+ \rightarrow C_6H_5CHDONa + C_2H_4$$

VI, авторы считают, что в этом случае первичная атака направлена на α-атом H бензгидрильной группы. При взаимодействии **I** с 1-фенилтетрагидрофураном (—40°) образовались C_2H_4 (95%), C_3H_8 (98%) и ацетофенон. Полученные данные авторы объясняют первичным металлированием $C_{(1)}$ с последующим 1,4-элиминированием и разрывом связи $C_{(2)} — C_{(3)}$. Таким образом, ни разу не удалось наблюдать отщепления этильной группы, которому предшествовало бы ее металлирование в α-положении. На этом основании разложение эфиров под действием натрийорганич. соединений причисляется к типу р-ций β-отщепления. Дейтерированные **II** и **III** получены из CH_3CD_2J и соответствующих фенолятов натрия. CH_3CD_2J, содержащий ~92% D в α-положении, получен восстановлением фенилацетата $LiAlD_4$ с последующей обработкой образовавшегося CH_3CD_2OH J_2 + P (красный) в октане. **IV** получен действием Na на спирт. р-р $C_6H_5CD_2Br$ (**VII**). **VII** приготовлен по схеме: $C_6H_5COOC_2H_5 + LiAlD_4 \rightarrow C_6H_5CD_2OH + HBr \rightarrow$ **VII**. А. Рекашева

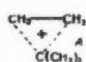
54269. Реакции галогенорганических соединений с растворами металлов в неводных растворителях. (Предварительное сообщение). Беверло, Дилеман, Врис, Веркаде, Уэбстер (The reactions of organic halogen compounds with solutions of metals in non-aqueous solvents (Preliminary communication). Beverloo A., Dieleman M. C., Vries K. S. de, Verkade P. E., Webster B. M.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1956, **B59**, № 5, 445—448 (англ.)

Исследованы р-ции некоторых первичных, вторичных и третичных галоидных алкилов RX (X=Cl, Br, J) с Na в жидком NH_3. Главным образом образуются соответствующие алканы (**I**), а также алкены (**II**), *бис*-алкилы (R—R) (**III**) и в небольшом кол-ве амины.

Выход III возрастает в ряду RCl < *втор-* и *трет*-RBr и RJ < *перв.* RBr и RJ. II образуются из RX, содержащих водород в α-положении, причем образование из RCl очень невелико, а из *втор-* и *трет*-RBr и RJ происходит легче, чем из первичных. Авторы полагают, что в этих р-циях могут иметь место механизмы как ионный (образование R^- с дальнейшим отщеплением H^+ от NH_3, р-циями типа $S_N 2$ или E_2), так и радикальный (образование $R^\cdot$ с последующим отщеплением атома H от NH_3, рекомбинацией или диспропорционированием свободных радикалов). Г. Карцев

54270. Диазотирование 3,3-диметил-1-бутиламина-(1-C^{14}). Сондерс (The diazotization of 3,3-dimethyl-1-butylamine-1-^{14}C. Saunders William H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6127—6130 (англ.)

В продолжение исследований механизма образования спиртов при диазотировании первичных аминов (РЖХим, 1957, 11573) изучена р-ция между 3,3-диметил-1-бутиламином-(1C^{14}) (I) и HNO_2 в водн. р-рах $HClO_4$. С помощью ИК-спектров и изотопного разбавления установлено, что при этой р-ции образуется смесь 56—57%, 3,3-диметилбутанола-1 (II) и 42—44% 2,3-диметилбутанола-2 (III). Суммарный выход спиртов 32—36%. Разложение II по схеме: II $\xrightarrow{KMnO_4}$ $(CH_3)_3CCH_2COOH \xrightarrow{HN_3} (CH_3)_3CCH_2NH_2$ (IV) + CO_2 и измерение радиоактивности (*a*) IV и CO_2 показало, что перемещение *a* при образовании II и, следовательно, миграция *трет*-бутильной группы происходит только на 0,86%. Отсутствие в продуктах р-ции 3,3-диметилбутанола-2 указывает, что образование III происходит путем согласованного перемещения H и CH_3, без образования свободных ионов карбония. Незначительное перемещение *a* из $C_{(1)}$ в остальную часть молекулы II свидетельствует о том, что образование циклич. промежуточного иона *A* не играет заметной роли при образовании II. I синтезирован по схеме: $(CH_3)_3CCH_2MgBr$ (V) $\xrightarrow{C^{14}O_2}$ $(CH_3)_3CCH_2C^{14}OOH$ (VI) → $(CH_3)_3CCH_2C^{14}ONH_2$ (VII) $\xrightarrow{LiAlH_4}$ I. Карбоксилированием V с помощью $C^{14}O_2$ получен VI с выходом 63%, т. кип. 98—100°/28 *мм*. К 20,2 *г* $SOCl_2$ прибавляли по каплям



17,0 *г* VI, нагревали 1 час и затем прибавляли по каплям к 200 *мл* жидкого NH_3. После удаления NH_3 остаток экстрагировали горячим $CHCl_3$; р-р упаривали и осаждали прибавлением гексана VII, выход 51%, т. пл. 130,5—131,5°. 7,6 *г* VII восстанавливали 3,8 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира в аппарате Сокслета (10 час.). После гидролиза эфир. р-р I нейтрализовали 2 н. $HClO_4$, упаривали и остаток сушили в вакууме при 70—80° при пропускании воздуха. Выход перхлората I 57%, т. пл. 299—302° (разл., из *н*-бутанола-гексана). А. Рекашева

54271. Изучение дициандиамида. Сообщение 7. Механизм восстановления замещенных аминогуанидидов по Кижнеру. Симидзу, Нисикава (ジシアンジアミドの研究. 第 7報. アミノグ ニル尿素を用いる Wolff-Kishner 還元反應の機構について. 清水隆八, 西川武一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 10, 1442—1446 (японск.)

С целью выяснения механизма р-ции продолжено исследование продуктов, образующихся из аминогуанидидов $R(R')C{=}NNHCONHC(NH)NH_2$ (I) в условиях разложения по Кижнеру. Первой стадией этого процесса является отщепление цианамида (II) и образование семикарбазонов $R(R')C{=}NNHCONH_2$, которые далее превращаются в гидразоны и азины и восстанавливаются до углеводородов. II реагирует с I и дает $R(R')C{=}NNHCONHC(NH)NHC(NH)NH_2$, которые циклизуются с отщеплением воды и превращаются в (III) ($R'' = NH_2$), а последние с водой дают III ($R'' = OH$), а к-той гидролизуются в 2,4-диокси-6-гидразотриазин-1,3,5 (IV). 5 *г* I ($R = C_6H_5$, $R' = H$) (V) нагревают в 15 *мл* CH_2OHCH_2OH с 1,5 *г* Na 30 мин. при 155—160°, охлаждают и добавляют 100 *мл* воды. Получают 1,3 *г* $C_6H_5CH{=}NNHCONH_2$, а при нагревании 5 *г* V с 30 *г* KOH при 165° (30 мин.) получают 2,6 *г* того же в-ва. Из продуктов, полученных при нагревании 5—10 мин. V в CH_2OHCH_2OH с Na при 155—160°, в виде Ag-соли выделяют II. При нагревании 40 мин. 10 *г* V в 50 *мл*

R″, O″ —NHN=CRR′ III

CH_2OHCH_2OH при 160—165° после обработки HCl (к-той) получают 0,8—1,2 *г* IV. В результате нагревания 5 *г* V с 1,5 *г* II в 25 *мл* CH_2OHCH_2OH получают 0,4—0,5 *г* V, а при нагревании 1 *г* V с 0,3 *г* II и ~3 *мл* CH_2OHCH_2OH в запаянной трубке при 160—165° 40 мин. получают 0,16 *г* V. Кипячение 1 *г* IV с 2 *мл* конц. HNO_3 в 50 *мл* воды в течение 6—7 час. приводит к образованию 2,4-диокси-6-оксиаминотриазина-1,3,5. В результате нагревания 5 *г* V с 5 *г* Na в 50 *мл* CH_2OHCH_2OH при 160—165° получают $C_6H_5CH_3$, выход 27—35%, и бензальдазин, а из остатка после обработки 3 часа конц. HNO_3 при 140° выделяют 2,4,6-триокситриазин-1,3,5. В аналогичных условиях из 2,8 *г* I ($R = R' = C_6H_5$) и 1,8 *г* бензофенона после нагревания 4 часа получают 2,3 *г* дифенилкетазина, а из 5 *г* I ($R = R' = C_6H_5$) после 8 мин. нагревания — 0,3 *г* гидразона дифенилкетона и II ($R = R' = C_6H_5$, $R'' = OH$). При обработке последнего конц. HCl получают IV. Сообщение 6 см. РЖХим, 1957, 19077. Н. Швецов

54272. Алкилгидразины. I. Образование новых диазоподобных веществ в растворах при окислении 1,1-диалкилгидразинов. Мак-Брайд, Круз (Alkylhydrazines. I. Formation of a new diazolike species by the oxidation of 1,1-dialkylhydrazines in solution. McBride William R., Kruse Howard W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 572—576 (англ.)

При окислении 1,1-диалкилгидразинов (ДГ) $KBrO_3$ и KJO_3 в кислой среде (0°) образуются новые диазоподобные соединения $R_2N^+{=}N^-$, устойчивые в форме их сопряженных к-т $R_2N^+{=}NH$ в кислых р-рах и немедленно димеризующиеся в тетралкилтетразены $R_2NN{=}NNR_2$ (I) в нейтр. или щел. р-рах. I количественно получают также окислением ДГ галоидами в нейтр. или щел. средах. Окисление ДГ в обоих случаях требует 2 *экв* окислителя. Спектрофотометрически показано, что I в кислых р-рах после окисления отсутствуют, но образуются почти количественно после осторожной нейтр-ции. $SnCl_2$ восстанавливает $R_2N^+{=}NH$ в кислом р-ре обратно до ДГ в отличие от I, не дающих этой р-ции. Кислый р-р $R_2N^+{=}NH$ при стоянии разлагается, образуя продукт, способный потреблять новые кол-ва $KBrO_3$, тогда как I и продукты их разложения в кислом р-ре не окисляются $KBrO_3$. Предложена схема р-ций: $R_2NNH_3^+ \rightleftarrows R_2N^+{=}NH + 2H^+ + 2\bar{e}$; $R_2N^+{=}NH + OH^- \rightleftarrows R_2N^+{=}N^- + H_2O$; $2RN^+{=}N^-$ $R_2NN{=}NNR_2$. Приведены кривые УФ-спектров I ($R = CH_3$) в зависимости от pH в водн. р-ре при 25° и $(CH_3)_2N^+{=}N^-$ в кислом р-ре. А. Курсанова

54273. О реакции иона фенилдиазония с азидом. Доказательство образования фенилпентазола на

промежуточной стадии. Уги, Хейсген, Клузиус, Векки (Zur Reaktion des Benzol-diazonium-Ions mit Azid. Nachweis des Phenylpentazols als Zwischenstufe. Ugi I., Huisgen R., Clusius K., Vecchi M.), Angew. Chem., 1956, 68, № 23, 753—754 (нем.)

Измерения содержания N^{15} в азоте, выделяющемся в результате р-ции $C_6H_5N{=}N^{15}Cl$ или n-$C_2H_5OC_6H_4N = = N^{15}Cl$ с LiN_3 (в CH_3OH, высокий вакуум, при —25°), и в продуктах восстановления образующегося фенилазида щел. р-ром арсенита, подтвердили высказанное ранее предположение об одновременном протекании двух кинетически отличных р-ций, включающих р-цию образования промежуточного фенилпентазола и его последующее расщепление. См. также РЖХим, 1957, 47815—47817. И. Цветкова

54274. **Реакции свободных радикалов в растворах. Метилдифенилтетразен и тетраметилтетразен как источники свободных радикалов с реакционным центром на атоме азота. Ерусалимский Б. Л., Долгоплоск Б. А., Кавуненко А. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 267—270

Изучена кинетика термич. разложения диметилдифенилтетразена (I) в изопропилбензоле (II) при 120—140° и сделан вывод о мономолекулярной природе распада; $E_{акт}$ 33 *ккал/моль*. Тетраметилтетразен (III) обладает большей, чем I, термич. устойчивостью. При термич. разложении III в II основными продуктами являются $(CH_3)_2NH$ и $C_6H_5C(CH_3)_2C(CH_3)_2C_6H_5$, что свидетельствует о высокой реакционной способности радикала $(CH_3)_2\dot{N}$ к р-циям отрыва Н-атома. При распаде III в α-метилстироле (IV) образуются только продукты присоединения $(CH_3)_2\dot{N}$ к IV. Для образующихся в этой р-ции радикалов $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$ р-ция диспропорционирования является основной. Показано, что распад тетразенов инициирует полимеризацию стирола. В. Антоновский

54275. **Реакции свободных радикалов с соединениями серы. II. Относительная реакционная способность замещенных тиофенолов в реакции отщепления водорода свободным радикалом. Схафсма, Биккел, Койман** (Free radical reactions involving sulphur compounds. II. The relative reactivities of substituted thiophenols with respect to hydrogen abstraction by a free trivalent carbon radical. Schaafsma Y., Bickel A. F., Kooyman E. C.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 2, 180—186 (англ.)

Для ряда замещ. тиофенолов XC_6H_4SH измерена относительная скорость (стандарт $X = n$-Cl) отщепления водорода в р-ции со свободным 1-цианциклогексильным радикалом, образовавшимся при термич. распаде 1,1′-азо-*бис*-циклогексанкарбонитрила-1. Р-ция проведена в толуоле при 110°. Данные, полученные для различных X (n-CH_3O, n-*трет*-C_4H_9, n-C_2H_5, H, n-Cl, n-NO_2, 3,4- и 2,3-бензо), хорошо удовлетворяют ур-нию Хамметта. Малая величина ρ (—0,4) указывает на незначительное влияние заместителей на скорость р-ции. Сообщение I см. Rec. trav. chim., 1952, 71, 1115. Г. Балуева

54276. **Присоединение *n*-тиокрезола к бициклическим олефинам. Количественный анализ продуктов перегруппировки. Берсон, Джонс** (The addition of *p*-thiocresol to bicyclic olefins. Quantitative analysis for rearrangement products. Berson Jerome A., Jones William M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6045—6048 (англ.)

При свободнорадикальном присоединении n-тиокрезола (I) к *экзо-цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевому ангидриду (II) и к диметиловому эфиру *экзо-цис*-3,4-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (III) не происходит перегруппировки свободных радикалов по типу р-ции Вагнера — Меервейна и образуются соответствующие n-толилтиоэфиры (IV) и (V). Радикальный характер р-ции подтвержден ингибирующим действием малых кол-в тринитробензола. Строение IV и V доказано их превращением при действии скелетного Ni в ангидрид и соответственно диметиловый эфир *экзо-цис*-3,4-эндометиленгексагидрофталевой к-ты (VI). Путем добавления VI, меченного C^{14} в карбоксильных группах, к IV (полученному из II) и превращением IV действием скелетного Ni в V подтверждено отсутствие перегруппировки в изученной р-ции.

II, III ... IV, V (n-$CH_3C_6H_4S$)
II, IV $R + R' = -COOCO-$
III, V $R = R' = COOCH_3$

4,9 *г* II и 5 *мл* I нагревают 2 часа при 100°, прибавляют 15 *мл* этилацетата, через ~ 12 час. отфильтровывают IV, выход 73%, т. пл. 124—125° (из этилацетата). Обработкой абс. CH_3COOH и конц. H_2SO_4 IV может быть превращен в V. 2 *г* III и 3 *мл* I нагревают 1,5 часа при 100°, прибавляют 15 *мл* абс. CH_3OH, кипятят и охлаждают, выход V 72%, т. пл. 74—75° (из абс. CH_3COOH). При проведении р-ции I с III в абс. CH_3OH (0°, 20 час.) выход V 78%. VI, меченный C^{14}, получен р-цией циклопентадиена с малеиновым-(1-C^{14}) ангидридом с последующим гидрированием и этерификацией. В. Антоновский

54277. **Реакции метилена. Нокс, Тротман-Дикенсон** (The reactions of methylene. Knox J. H., Trotman-Dickenson A. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 268 (англ.)

Метиленовый радикал CH_2: реагирует с алканами с образованием высших гомологов. Тот факт, что атака CH_2: на различные атомы Н в *н*-пентане (I) и 2,3-диметилбутане (II) подчиняется статистике (РЖХим, 1957, 44419), не может быть объяснен протеканием р-ции через трехчленное переходное состояние (ТПС). На это указывает приведенный примерный расчет, сделанный из предположения о протекании р-ции через ТПС. При 298° К энтропия CH_2:, вычисленная в предположении, что молекула содержит два неспаренных электрона и что вибрационная составляющая незначительна, равна 47,7 энтр. ед. Энтропия ТПС близка к той, которая получается вычитанием из энтропии углеводорода той же ф-лы компоненты, характеризующей вращение одной метильной группы (1,7 энтр. ед.), и с учетом изменений в симметрии молекулы. Подсчитан фактор А для р-ции $CH_2: + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8$, равный $10^{10,15}$ *моль*$^{-1}$ *см*^{3} *сек*$^{-1}$. Оказалось, что рассчитанные отношения А для этой р-ции и р-ций CH_2: с I и II существенно отличаются от экспериментальных. В. Титов

54278. **Свободнорадикальные цепные реакции диазометана с полибром- и полийодметанами. Эрри, Эйснер, Уилт** (Free-radical, chain reactions of diazomethane with polybromo- and polyiodomethanes. Urry W. H., Eiszner J. R., Wilt J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 918—922 **(англ.)**

Изучение р-ций, происходящих при пропускании смеси N_2 и CH_2N_2 (I) и N_2 при освещении в р-ры CBr_4 в C_6H_5Cl, CHJ_3 в C_6H_6, $CHBr_3$, $CHCl_2COOCH_3$, и р-ций р-ров I с CBr_2Cl_2 в C_6H_5Cl, CBr_4 в C_6H_5Cl в присутствии дифенила и с CCl_4, показало радикально-цепной характер процессов. Это подтверждается высоким (298 при 0—2°) квантовым выходом при р-ции I с CCl_4, инициирующим действием освещения, ингибирующим влиянием добавок дифениламина и наличием индукционного периода. При р-ции I с CCl_4 в основном образуется хлористый пентаэритрил, а с полибром- и с полийодметанами образуются соответствен-

но дибром- и дийодметаны, винил- и винилидйодиды и бромиды. В. Антоновский

54279. Взаимодействие некоторых пергалоидметанов со спиртом. Хеберлинг, Мак-Кормак (A reaction of some perhalomethanes and alcohol. Heberling J. W., Jr, McCormack W. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5433—5435 (англ.)

CCl_4, CH_2ClBr, $CHBr_3$, $CBrCl_3$, CBr_2F_2 реагируют со спирт. р-ром $AgNO_3$ по суммарной схеме: $RX + C_2H_5OH \rightarrow RH + CH_3CHO + HX$; $AgNO_3 + HX \rightarrow AgX + HNO_3$. $CHBr_3$, $CBrCl_3$ и CBr_2F_2 реагируют со спиртом и в отсутствии $AgNO_3$. Радикальный механизм этой р-ции подтверждается ингибирующим действием гидрохинона. наличием в некоторых случаях индукционного периода, отсутствием р-ции с водными или ацетоновыми р-рами $AgNO_3$, а также составом продуктов р-ции, сходным с составом продуктов некоторых типичных радикальных р-ций. Аналогично протекает р-ция CBr_2F_2 с $(CH_3)_2CHOH$. Предложен следующий цепной механизм р-ции: $CH_3C(R)HOH + \cdot CBrF_2 \rightarrow CH_3\dot{C}(R)OH + CHBrF_2$; $CH_3\dot{C}(R)OH + CBr_2F_2 \rightarrow \cdot CBrF_2 + CH_3C(R)(Br)OH$; $CH_3C(R)(Br)OH \rightleftarrows CH_3C(R) = O + HBr$. Показано, что $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 не вступают практически в эту р-цию. М. Вольпин

54280. Формулы для вычисления количества теоретически возможных изомеров моноалкилбензолов и их производных. Пишнамаззаде Б. Ф., АзәрбССР элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзССР, 1957, № 1, 35—51 (рез. азерб.)

54281 К. Учебник органической химии для студентов медиков и стоматологов. Спасов (Учебник по органична химия. За студенти медици и стоматолози. Спасов Александър. София, Наука и изкуство, 1956, 364 стр., ил., 12·95 лв.) (болг.)

См. также: Строение молекул: бутадиена 53654; фурана, тиофена, пиррола 53655; азотистых гетероциклов 53656; бензола 53657; трифторбутина 53693; β-пропиолактон 53694; трихлорацетонитрила и 1,1,1-трихлорэтана 53695; пиридина и его производных 53698; замещенных амидов 53712; диэтиламмонийдиэтилдитиокарбамата 53714; метилового спирта 53716; арсенометана 53752; *бис*-оксидурилметана 53764; α-рамнозы 53765; молекулярн. соединения гидрохинона с метилцианидом 53766. Стереохимия молекул, содержащих группу C=C=N 53762. Реакционная способность 53659. Термическая изомеризация 53705. Кетоенольные равновесия в ацетилацетоне 53707. Р-ритель в р-циях нуклеофильного замещения 54019. Механизмы и кинетика р-ций см. раздел *Кинетика*.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вулъфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

54282. Хлорирование непредельных полихлорпроизводных в кислой среде. Фрейдлина Р. Х., Кост В. Н., Несмеянов А. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1202—1207

Показано в дополнение к предыдущему (РЖХим, 1956, 732), что при действии Cl_2 на 1,1-дихлор-3-метоксипропен-1 (I) происходит частичное замещение хлором водорода метоксигруппы с образованием 1,1,1,2-тетрахлор-3-хлорметоксипропана (II). Строение II доказано метанолизом в 2,3,3,3-тетрахлорпропанол-1 (III) и хлорметилированием III в II. Хлорирование 1,1,5-трихлорпентена-1 (IV), нитрила 6,6-дихлоргексен-5-овой к-ты (V) и 8,8-дихлороктен-7-овой к-ты (VI) в $CHCl_3$ протекает с сильным отщеплением HCl; в присутствии же соляной к-ты Cl_2 гладко присоединяется по двойной связи, давая соответственно 1,1,1,2,5-пентахлорпентан (VII), 5,6,6,6-тетрахлоргексановую (VIII) и 7,8,8,8-тетрахлороктановую (IX) к-ту. Найдено, что присоединение Cl_2 без отщепления HCl к IV протекает в среде сильных к-т — HCl, H_2SO_4, $HClO_4$, но не лед. CH_3COOH и 90%-ной H_3PO_4. При действии Cl_2 в конц. H_2SO_4 на 1,1,5,5,5-пентахлорпентен-1 (X) не затрагивается CCl_3-группа и после гидролиза гладко образуется 2,5,5,5-тетрахлорпентановая к-та (XI). С целью подтверждения электроноакцепторного характера CCl_3-группы 3,3,3-трихлорпропен (XII) подвергнут действию Cl_2 в H_2SO_4 и лед. CH_3COOH; получены 1,1,1,2,3-пентахлорпропан (XIII), а также сульфат (XIV) и соответственно ацетат III (XV). III, образующийся при омылении XIV и XV, идентифицирован встречным синтезом по схеме: $CCl_3CH = CH_2 + CH_3COONa \xrightarrow{CH_3COOH} CCl_2{=}CHCH_2OCOCH_3$ (XVI) $\xrightarrow[HCl]{CH_3OH} CCl_2{=}CHCH_2OH$ (XVII) $\xrightarrow[HCl]{Cl_2} CCl_3CHClCH_2OH$. Р-р 26 *г* IV и HCl-газа в 15 *мл* эфира и 15 *мл* конц. HCl насыщают HCl-газом и Cl_2, разбавляют водой и получают VII, выход 81%, т. кип. 92—93°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5104, d_4^{20} 1,4815. Аналогично проводят р-цию с V; по окончании р-ции смесь кипятят с 1 объемом воды и 2 объемами CH_3COOH 6 час., получают VIII, выход ~80%, т. пл. 47—48° (из петр. эф.). Из 6 *г* VI, 6 *мл* эфира и 6 *мл* HCl получают IX, выход 99%, т. кип. 158—160°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5018, дающую при гидролизе конц. HNO_3 α-хлорпробковую к-ту, т. пл. 98—99° (из хлф.). В смесь 18 *г* IV и 25 *г* 70%-ной $HClO_4$ пропускают Cl_2 до прекращения выделения HCl, нагревают (~ 100°) 2 часа, разбавляют водой, из кислых продуктов р-ции выделяют α,δ-дихлорвалериановую к-ту, выход 36%, т. кип. 105—108°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4859, d_4^{20} 1,3440. При получении X выделен также 1,1,5,5-тетрахлорпентадиен-1,4, т. кип. 57°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5197, d_4^{20} 1,4307 (при гидролизе H_2SO_4 получена глутаровая к-та). Смесь 62 *г* X (т. кип. 71°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5108, d_4^{20} 1,4771) и 75 *г* 93%-ной H_2SO_4 насыщают Cl_2 до прекращения выделения HCl, разбавляют водой и экстрагируют $CHCl_3$; из щел. вытяжек выделяют XI, выход 52%, т. пл. 82—83° (из бзл.-петр. эф.). Смешивают при охлаждении (~30°) 21 *г* XII и конц. H_2SO_4, смесь насыщают Cl_2 при 0—10°, получают XIII, выход 14 *г*, т. кип. 54—56°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5100, и XIV, выход 11 *г*, т. кип. 189—190°/2 *мм*, т. пл. 46—47° (из петр. эф.). Пропускают Cl_2 через р-р 28 *г* XII в 50 *г* лед. CH_3COOH при 50° до насыщения, отгоняют избыток CH_3COOH, получают 23 *г* XIII и 9 *г* XV, т. кип. 81—82°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4858, d_4^{20} 1,4905. При кислом гидролизе XIV и XV получают III, т. кип. 78°/5 *мм*, т. пл. 39—40° (из петр. эф.). 58 *г* XII, 40 *г* безводн. CH_3COONa и 75 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 12 час., получают XVI, выход 71%, т. кип. 71—72°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 1,2846. Метанолизом XVI в присутствии HCl получают XVII, т. кип. 56—57°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4945, d_4^{20} 1,3763. Р-р 25 *г* XVII в 25 *мл* эфира и 25 *мл* конц. HCl насыщают при —5—0° Cl_2 и HCl; получают III, выход 65%. Смесь продуктов хлорирования I разгоняют на колонке, получают II, выход 62%, т. кип. 97—98°/5,5 *мм*, 81—82°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5070, d_4^{20} 1,5713. Метанолизом II в присутствии HCl получают III, выход 90%. II получают также действием на III параформа и HCl в $CHCl_3$, выход 50%. О. Охлобыстин

54283. Исследование винилмагнийорганических соединений. XIV. Аллильная перегруппировка третичных спиртов во вторичные. Леви, Норман (Recherches sur les magnésiens vinyliques. XIV. Transposition allylique tertiaire-secondaire. Lévy

Viviane, Normant Henri), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 2, 202—204 (франц.)

Трет-RR'C(OH)CH=CHCH$_3$ (I) и *втор*-RR'C=CHCH(OH)CH$_3$ (II) спирты получают по схеме: RR'CO + MgBrCH=CHCH$_3$ → I; RR'C=CHMgBr + CH$_3$CHO → II. II кипят на 10—20° выше I и имеют полосы поглощения при 1070 *см*$^{-1}$ и 960 *см*$^{-1}$ (ИК) и 2437 Å (УФ), а I 971 *см*$^{-1}$ и 710 *см*$^{-1}$ (ИК) и 2390 Å (УФ). Изомеризация I → II (0,01 н. HCl) протекает с выходом 15—30%; при R—CH$_3$ и R'—C$_6$H$_5$, с 1 н. H$_2$SO$_4$ выход II 50%. С (CH$_3$CO)$_2$O I дают ацетаты II, выход 25—60%. Получены I (даны R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $D_n/t°$, $d/t°$): CH$_3$, CH$_3$, 75, 117—119/760, 1,4337/19, 0,8375/20; CH$_3$, C$_6$H$_5$, 80, 86,2, 1,5327/18, 0,9947/18; CH$_3$, C$_5$H$_{11}$, 11, 91/18, 1,4473/20, 0,8420/20; C$_2$H$_5$, C$_4$H$_9$, 83, 90,5/19, 1,4480/22, 0,8448/22; получены II: CH$_3$, CH$_3$, 81, 138—139/760, 1,4401/20, 0,8417/20; CH$_3$, C$_6$H$_5$, 85, 100—101/0,8, т. пл. 61,5, —, —; CH$_3$, C$_5$H$_{11}$, —, 91/18, 1,4499/20, 0,8463/20; C$_2$H$_5$, C$_4$H$_9$, —, 92/13, 1,4508/21, 0,8430/21. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51144.

И. Котляревский

54284. Исследование винилмагнийорганических соединений. XV. Приготовление α-этиленовых кетонов. Норман, Мартен (Recherches sur les magnésiens vinyliques. XV. Préparation de cétones α-éthyléniques. Normant Henri, Martin Gérard), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 429—432 (франц.)

С помощью винилмагнийбромидов двумя путями синтезированы α-этиленовые кетоны: А) BrCHRCHBr-OC$_2$H$_5$ (I) + BrMgC=C< (II) →> C=CCH(OC$_2$H$_5$)-CHBrR (III) →(КОН)> C=CC(OC$_2$H$_5$)=CHR →(H$_2$SO$_4$)> C=CCOCH$_2$R (IV); Б) RCONHC$_6$H$_5$ + PCl$_5$ → ClC(R)=NC$_6$H$_5$ (V); V + II → IV. К р-ру II из 0,2 моля Mg при 0° прибавляют 0,15 моля I, кипятят 2 часа и при 0° разлагают NH$_4$Cl. Получены III (перечисляются R в исходном I, III, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): исходя из CH$_2$=CHMgBr: H, 1-бром-2-этоксибутен-3, 58, 50/15, 1,4565, 1,256; CH$_3$ 4-бром-3-этоксипентен-1, 55, 57/15, 1,4579, 1,2225; C$_2$H$_5$, 4-бром-3-этоксигексен-1, 60, 68/15, 1,4591, 1,205; *н*-C$_5$H$_{11}$, 4-бром-3-этоксинонен-1, 60, 70/0,3, 1,4638, 1,100; из CH$_2$=C(CH$_3$)MgBr: H, 1-бром-2-этокси-3-метилбутен-3,70, 63/15, 1,4616, 1,216; C$_2$H$_5$, 4-бром-3-этокси-2-метилгексен-1, 52, 80/15, 1,4601, 1,152; из CH$_3$CH=CHMgBr: H, 1-бром-2-этоксипентен-3, 70, 66/15, 1,4619, 1,2315; CH$_3$, 2-бром-3-этоксигексен-4, 65, 79/15, 1,4665, 1,205; C$_2$H$_5$, 5-бром-4-этоксигептен-2,55, 83/15, 1,4691, 1,160; *н*-C$_5$H$_{11}$, 5-бром-4-этоксидецен-2, 55, 102/3, 1,4700, 1,121; из (CH$_3$)$_2$ C=CHMgBr: CH$_3$, 5-бром-4-этокси-2-метилгексен-2,67, 84/15, 1,4641, 1,163; C$_2$H$_5$, 5-бром-4-этокси-2-метилгептен-2,50, 89/15, 1,4724, 1,154; *н*-C$_5$H$_{11}$, 5-бром-4-этокси-2-метилдецен-2, 45, 95/1, 1,4780, 1,110; из CH$_3$C(C$_6$H$_5$)=CHMgBr: H, 1-бром-2-этоксифенилпентен-3, 70, 91/15, 1.5253, 1,230; C$_2$H$_5$, 5-бром-4-этокси-2-фенилгептен-2,56, 93/15, 1,4999, 1,125; *н*-C$_5$H$_{11}$, 5-бром-4-этокси-2-фенилдецен-2, 40, 70/0,05, 1,4925, 1,082. Из C$_2$H$_5$OCHClCH$_2$Cl и II получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1-хлор-2-этоксибутен-3, 65, 136/760, 1,4360, 0,9792; 1-хлор-2-этокси-3-метилбутен-3, 50, 60/15, 1,4425, 0,980; 1-хлор-2-этоксипентен-3, 70, 59/15, 1,442, 1,006; 1-хлор-2-этокси-4-метилпентен-3, 75, 66/15, 1,4535, 0,992; 1-хлор-2-этокси-4-фенилпентен-3, 70, 82/15, 1,4995, 1,079. При нагревании 30 мин. по 0,3 *моля* анилида и PCl$_5$ с последующим кипячением 2 часа и разгонкой получают следующие V (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): CH$_3$, 65, 92/12; C$_2$H$_5$ 60, 102/10; *изо*-C$_3$H$_7$, 70, 100/11; C$_6$H$_5$, 65, 189/12. 0,1 *моля* III кипятят 4 часа с 20%-ным избытком KOH в гликоле или *трет*-C$_4$H$_9$OH, отогнанный диен перемешивают 1 час при —5° с 50 *мл* эфира и 50 *мл* 0,1 н. H$_2$SO$_4$ и при перегонке эфирного слоя в токе N$_2$ с гидрохиноном получают IV, которые образуются также при стоянии 12 час. избытка II с V с последующим разложением комплекса 30%-ной H$_2$SO$_4$ при 0° в токе N$_2$. Получены следующие IV (приведены IV, метод, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона): пропенилметилкетон, А, 63 (Б, 50%), 121/760, 1,4348, 0,858, 158; CH$_3$COCH=C(C$_6$H$_5$)CH$_3$, А, 60, 124/8, 1,5492, 1,000, 175; CH$_3$CH=CHCOC$_2$H$_5$, А, 50 (Б, 45%), 138/760, 1,4525, 0,8773, 121; (CH$_3$)$_2$C=CHCOC$_2$H$_5$, А, 46, 60/20, 1,4568, 0,895, 80; CH$_3$CH=CHCOC$_3$H$_7$-*н*, А, 40, 66/22, 1,448, 0,842, 132; (CH$_3$)$_2$C=CHCOC$_3$H$_7$-*н*, А, 48, 91/45, 1,461, 0,928, 112; CH$_3$CH=CHCOC$_6$H$_{13}$-*н*, А, 48, 109/12, 1,4879, 0,838, 62; CH$_3$CH=CHCOCH(CH$_3$)$_2$, Б, 50, 48/15, 1,440, 0,850, 140; CH$_3$CH=CHCOC$_6$H$_5$, Б, 45, 141/25, 1,5285, 0,984, 239; CHCOCH=CH$_2$, А, 36, 79/760, 1,4220, 0,865, семикарбазон, т. пл. 139°.

И. Котляревский

54285. Изучение вторичных этиленовых и насыщенных трихлорметилкарбинолов. I. Получение. Колонж, Перро (Étude sur les trichlorométhylcarbinols secondaires éthyléniques et saturés. I. Préparation. Colonge Jean, Perrot André), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 204—208 (франц.)

Под влиянием AlCl$_3$ хлораль (I) легко конденсируется с олефинами, образуя α-этиленовые трихлорметилкарбинолы (иногда с примесью β-этиленовых спиртов) по схеме RCH$_2$CH=CH$_2$ + I → RCH$_2$CH = = CHCH(OH)CCl$_3$ (II). II с Pt-катализатором в спирте или CH$_3$COOH гидрируются до соответствующих предельных спиртов. К охлажд. до —5—0° смеси 1 моля I и 1,5—3 молей олефина (иногда разбавленной петр. эф.) постепенно добавляют 0,1 моля AlCl$_3$, разлагают 100 *мл* воды и получают следующие II: из 80 *г* I, 40 *л* изобутилена, 100 *мл* петр. эфира и 6 *г* AlCl$_3$ получают за 1 час 85% 1,1,1-трихлор-4-метилпентен-3-ола-2, т. кип. 102°/20 *мм*, т. пл. 16°, $n^{25}D$ 1,4935, d_4^{25} 1,287 (по озонированию содержит 30% β-этиленового карбинола); 1,1,1-трихлор-4-метилпентанол-2, т. кип. 96°/21 *мм*, $n^{24}D$ 1,4725, d_4^{24} 1,240. Из 60 *г* I, 45 *г* 2-этилбутена-1 и 5 *г* AlCl$_3$ за 45 мин. при 0° получают 80% 1,1,1-трихлор-4-этилгексен-3-ола-2, т. кип. 118—120°/14 *мм*, $n^{22}D$ 1,4955, d_4^{22} 1,228; 1,1,1-трихлор-4-этилгексанол-2, т. кип. 115°/13 *мм*, $n^{24}D$ 1,4770, d_4^{24} 1,191. Из гептена-1 — 80% 1,1,1-трихлорнонен-3-ола-2, т. кип. 137°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4804, d_4^{25} 1,175; 1,1,1-трихлорнонанол-2, т. кип. 133/14 *мм*, $n^{21}D$ 1,4750, d_4^{21} 1,163. Из 65 *г* технич. диизобутилена (содержит 78% 2,4,4-триметилпентена-1), 40 *г* I и 3 *г* AlCl$_3$ при 0° получают 85% 1,1,1-трихлор-4,6,6-триметилгептен-3-ола-2, т. кип. 127—128°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4852, d_4^{25} 1,145; 1,1,1-трихлор-4,6,6-триметилгептанол-2, т. кип. 127—128°/13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4710, d_4^{22} 1,119. Из смеси олефинов C$_{10}$H$_{20}$ получен спирт C$_{12}$H$_{21}$OCl$_3$, выход 85%, т. кип. 140—145°/2,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4830, d_4^{22} 1,107; гидрированный спирт C$_{12}$H$_{23}$OCl$_3$, т. кип. 120—125°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4772, d_4^{21} 1,088. Из 80 *г* I, 90 *г* циклогексена и 7 *г* AlCl$_3$ за 3 часа при 0° получают 70% 1-трихлорэтилолциклогексена-1, т. кип. 137—139°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,5185, d_4^{20} 1,318; трихлорэтилолциклогексан, т. кип. 112°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5130, d_4^{20} 1,311. Из 1-метилциклогексена-1—51% 1-метил-2-трихлорэтилолциклогексена-1, т. кип. 126—127°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5259, d_4^{25} 1,307; 1-метил-2-трихлорэтилолциклогексан, т. кип. 133°/11 *мм*, $n^{24}D$ 1,5018, d_4^{24} 1,247. Из 80 *г* I, 90 *г* карвоментена и 8 *г* AlCl$_3$ при 0° получают 65% 1-метил-4-изопропил-2-трихлорэтилолциклогексена-1, т. кип. 130°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5115, d_4^{25} 1,195; 2-трихлорэтилол-*п*-ментан, т. кип. 149—151°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5030, d_4^{20} 1,190; из 80 *г* I, 90 *г* лимонена, 100 *мл* петр. эфира и 10 *г* AlCl$_3$ за 1 час при —5° получают 36% 9-трихлорэтилоллимонена (III), т. кип. 151—155°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5253, d_4^{25} 1,219; 4-(3',4',5',6'- тетрагидро- *п*-толил)- 1,1,1- трихлорпента-

пол-2, т. кип. 143°/5 *мм*, $n^{23}D$ 1,5096, d_4^{23} 1,195, получают при гидрировании 40 *г* **III** в C_2H_5OH-CH_3COOH 3,3 *л* H_2 на Pt при 50°; гидрированием при 20° до поглощения 6,2 *л* H_2 на 40 *г* **III** получают 9-трихлорметилол-*n*-ментан, т. кип. 143°/6 *мм*, d_4^{22} 1,186. К 50 *г* **I** 80 *г* α-метилстирола в 100 *мл* петр. эфира при —15° добавляют 2 *г* $AlCl_3$, получают 50—60% 1,1,1-трихлор-4-фенилпентен-3-ола-2, т. кип. 150°/5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5700, d_4^{21} 1,212; 1,1,1-трихлор-4-фенилпентанол-2, т. кип. 172°/16 *мм*. И. Котляревский

54286. Гидроксилирование ненасыщенных соединений. II. Об оптически активных октадекантриолах-1,9,10. Сасаки (不飽和化合物の水酸化. 第 2 報. 光學活性オクタデカントリオール-(1,9,10) について. 佐々木愼一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 4, 454—456 (японск.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I, РЖХим, 1956, 25566), действием янтарного ангидрида (**I**) на олеиловый (**II**) и элаидиловый спирты приготовлены моноолеиловый (**III**) и моноэлаидиловый (**VI**) эфиры янтарной к-ты. Окисление **III** и **IV** надуксусной к-той привело к *эритро*-9,10-диоксиоктадециловому эфиру (**V**) и *трео*-9,10-диоксиоктадециловому эфиру (**VI**) янтарной к-ты. При окислении **III** H_2O_2, OsO_4 или $KMnO_4$ в NaOH получили **VI**, а из **IV** с теми же реактивами **V**, **V** и **VI** были разделены на оптически активные изомеры с помощью цинхонидиновых солей (ЦС) и омылены. Таким образом были получены *эритро*-L (**VII**), *эритро*-D-(**VIII**), *трео*-L-(**IX**) и *трео*-D-октадекан-олы-1,9,10 (**X**). 0,19 моля **II** и 0,19 моля **I** нагревают 6—8 час. при 115—120°, получают **III**, выход 75%, т. пл. 26° (из петр. эфира или *трет*-бутанола). Аналогично получен **IV**, выход 80%, т. пл. 53—54,5° (из петр. эф.). К смеси 5 *мл* 30%-ной H_2O_2, 40 *мл* лед. CH_3COOH при 80° за 1 час добавляют 8 *г* **III**, нагревают при 70° 4 часа удаляют р-рители в вакууме, получают **V**, выход 49,4%, т. пл. 86° (из ацетона). 0,035 моля **IV** окисляют в 50 *мл трет*-бутанола 20 *мл* р-ра 0,035 моля H_2O_2 в *трет*-бутаноле в присутствии 1 *мл* 0,5%-ного р-ра OsO_4 в *трет*-бутаноле (24 часа, обычная т-ра), удаляют р-ритель при 30° в вакууме, получают **V**, выход 24,6%. К р-ру 6 *г* **IV** в 3 *л* воды +6 *г* NaOH добавляют льда, охлаждают и вводят р-р 12 *г* $KMnO_4$ в 500 *мл* воды, оставляют на 15—20 мин., пропускают SO_2, фильтруют, получают **V**, выход 23,1%. Аналогично получают тремя способами **VI**, выход соответственно 52,5, 26,8, 24,5%, т. пл. 114°. 0,5 *г* **V** и 0,36 *г* цинхонидина растворяют в 20 *мл* спирта, удаляют р-ритель в вакууме, растворяют в 10 *мл* ацетона, оставляют при ~20°, получают ЦС L-**V**, выход 0,25 *г*, т. пл. 71°, $[\alpha]^{22,2}D$ — 59,61° (*c* 0,051 *г*/4 *мл*, сп., α—0,76). ЦС-L-**V** обрабатывают в спирт. р-ре конц. HCl, фильтруют, получают 0,12 *г* L-**V**, т. пл. 84° (из ацетона), $[\alpha]^{22,1}D$ — 24,76° (*c* 0,042 *г*/4 *мл*; сп., α — 0,26). L-**V** кипятят 30 мин. с 20 *мл* 5%-ного спирт. KOH, добавляют воды, получают 0,05 *г* **VII**, т. пл. 80° (из ацетона), $[\alpha]^{19}D$ — 14,35° (*c* 0,023 *г*/3 *мл*, сп.; α — 0,11). Из маточного р-ра после отделения ЦС-L-**V**, после упаривания выделен ЦС-D-**V**, масло, действием на него HCl. получено 0,13 *г* D-**V**, т. пл. 84° (из ацетона), $[\alpha]^{19}D$+8° (*c* 0,045 *г*/4 *мл*, сп.; α + 0,09). Из D-**V** действием спирт. KOH выделен **VIII**, выход 0,05 *г*, т. пл. 80° (из ацетона), $[\alpha]^{19}D$ + 8,18° (*c* 0,033 *г*/3 *мл*, сп.; α + 0,09). Аналогичным путем из 1,4 *г* **VI** получен ЦС-L-**VI**, т. пл. 81—82° (из ацетона), $[\alpha]^{10,7}D$ — 36,67° (*c* 0,027 *г*/3 *мл*; сп.; α — 0,33); 0,24 *г* ЦС-D-**VI**, т. пл. 77—78° (из ацетона), $[\alpha]^{10,3}D$ — 42,31° (*c* 0,026 *г*/2 *мл*, сп.; α — 0,55); 0,3 *г* L-**VI**, т. пл. 108° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$—10,09° (*c* 0,024 *г*/4 *мл*, сп.; α — 0,66); 0,35 *г* D-**VI**, т. пл. 108° (из ацетона), $[\alpha]^{12}D$ + 14,74° (*c* 0,019 *г*/4 *мл*; сп.; α + 0,07); 0,1 *г* **IX**, т. пл. 124° (из сп.), $[\alpha]^{11,5}D$—10,01° (*c* 0,028 *г*/4 *мл*; сп.; α — 0,07); 0,16 *г* **X**, т. пл. 124° (из сп.), $[\alpha]^{12}D$ + 10,08° (*c* 0,024 *г*/4 *мл*, сп.; α + 0,06). Л. Яновская

54287. Реакции присоединения к α-окисям пиперилена. Пудовик А. Н., Иванов Б. Е., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2768—2771

Показано, что гидратация 3,4-оксидопентена-1 (**I**) и 1,2-оксидопентена-3 (**II**) в присутствии H_2SO_4 приводит к пентен-1-диолу-3,4 (**III**) и соответственно пентен-3-диолу-1,2 (**IV**); присоединение к **I** и **II** $(CH_3CO)_2O$ протекает труднее и дает диацетаты **III** (**V**) и **IV** (**VI**). **I** с CH_3COCl образует ацетат 3-хлорпентен-1-ола-4 (**VII**), не претерпевающий аллильной перегруппировки в р-ре H_2SO_4 в CH_3COOH, и небольшое кол-во смешанного эфира **VII** и моноацетата **III** (**VIII**). C_2H_5OH в присутствии C_2H_5ONa гладко присоединяется к **II**, давая 1-этоксипентен-3-ол-2 (**IX**); положение OH-группы в **IX** подтверждено изучением кинетики омыления 1-этокси-2-хлорпентена-3 (**X**), полученного из **IX** и $COCl_2$ (по-видимому, частично с аллильной перегруппировкой). Взаимодействие **II** с C_2H_5OH в присутствии H_2SO_4 протекает с осмолением. К 25 *мл* воды (+1 капля H_2SO_4) добавляют при охлаждении 10 *г* **I**, перемешивают 30 мин., насыщают NaCl и **III** извлекают эфиром, а затем $CHCl_3$, выход 42%, т. кип. 93—94°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4565, d_4^{20} 1,0091. Аналогично из 10 *г* **II** получают **IV**, выход 6 *г*, т. кип. 109—110°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4690, d_4^{20} 1,0200. 15 *г* **I**, 30 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,2 *г* эфирата BF_3 нагревают при 140° 10 час.; получают **V**, выход 22%, т. кип. 99—100°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4292, d_4^{20} 1,0272. Из 15 *г* **II** тем же путем (4 часа при 90—100°) получают **VI**, выход 56%, т. кип. 116—117°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4380, d_4^{20} 1,0425. Нагревают 50 *г* **I** с 56 *г* CH_3COCl при 50—60° 4 часа, разбавляют водой и экстрагируют эфиром 27 *г* **VII** (т. кип. 65—66/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4400, d_4^{20} 1,0604) и 5 *г* **VIII** (т. кип. 125—126°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4572, d_4^{20} 1,0358). К р-ру 0,5 *г* Na в 120 *мл* C_2H_5OH добавляют 17,5 *г* **II**, нагревают при 80—90° 10 час., получают **IX**, выход 25 *г*, т. кип. 67—68/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4395, d_4^{20} 0,9146. 15 *г* **IX** насыщают $COCl_2$ до привеса 12 *г*, добавляют 1 *г* пиридина и нагревают при 110—120° 2 часа, получают 5 *г* **X**, т. кип. 64—72°/12 *мм*. О. Охлобыстин

54288. Образование акролеинацеталя. Адзума, Имото (アクロレインのアセタール化について. 東敬一, 井本英二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 929—932 (японск.)

С целью выяснения оптимальных условий образования акролеинацеталя (**I**) из акролеина (**II**) и метанола (**III**) в присутствии HCl изучена кинетика р-ций: А) $CH_2{=}CHCHO \rightleftarrows CH_2{=}CHCH(OCH_3)_2$; Б) $CH_2{=}CHCHO \rightarrow CH_3OCH_2CH_2CHO$ (**IV**); В) $CH_3OCH_2CH_2CHO \rightarrow CH_3OCH_2CH_2CH(OCH_3)_2$ (**V**); Г) $CH_2{=}CHCH(OCH_3)_2 \rightarrow CH_3OCH_2CH_2CH(OCH_3)_2$. Р-ция А обратима, однако k_1 р-ции **II** → **I** значительно больше k_1 р-ции **I** → **II**; k_1 увеличивается при повышении т-ры р-ции (при конц-ии HCl 0,0141; $k_1 \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$ при 25° 4,99; при 40° 7,92), однако мало зависит от конц-ии HCl, теплота р-ции **II** → **I** ~ 7,4 *Ккал/моль*. Р-ция Б необратима, k_2 р-ции возрастает линейно с возрастанием конц-ии HCl ($k_2 \cdot 10^4$ мин$^{-1}$ при 30° 2,99 при конц-ии HCl 0,00695 *M* и 21,87 при конц-ции HCl 0,0699 *M*) и т-ры (при конц-ии HCl 0,0141 *M* 2,18 при 25° и 10,60 при 40°), теплота р-ции А ~ 17,8 *Ккал/моль*; $k_1 \ll k_2$. Р-ция В необратима и проходит со значительно большей скоростью, чем р-ция Б. Р-ция Г также необратима, однако скорость ее меньше, чем скорость р-ции А. На основании результатов авторы заключают, что при р-ции ацетализирования **II** посредством **III** в кислой среде образование основных продуктов р-ции имеет место по схемам **II** → **IV** → **V** (в меньшей степени **II** → **I** → **V** и **I** → **II** →

→IV) и I→II, последней р-ции благоприятствует более низкая т-ра и невысокие конц-ии HCl. Л. Яновская

54289. **Метилредуктон. Хессе, Шталь** (Methylredukton. Hesse Gerhard, Stahl Helmut), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2424—2429 (нем.)

Действием HOCl на $CH_3COCH{=}CH_2$ (I) получен $CH_3COCHClCH_2OH$ (II), дальнейшее хлорирование которого до $CH_3COCCl_2CH_2OH$ (III) и омыление привело к $CH_3COCOCH_2OH$ (IV). Р-цию можно проводить без выделения III. IV получен также омылением продуктов хлорирования I. Взаимодействие CH_2O с $CHCl_2COCH_3$ (V), вопреки указаниям (Hurd C. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 329), не привело к III; полученное в-во имеет иные константы. Охлажд. до ~ —15° 5%-ный р-р рассчитанного кол-ва HOCl в воде, прибавляют постепенно к р-ру 0,18 моля I в равном кол-ве воды при ~5°, перемешивают 5 мин., насыщают NaCl и экстрагируют CH_2Cl_2, получают II, выход 32%, т. кип. 24—26°/0,005 *мм*. Смешивают 6 *г* II в 50 *мл* CCl_4 и 2,5 *г* $CaCO_3$ с 2,7 *мл* воды, пропускают ток Cl_2 45 мин. и отделяют воду, выход III 5 *г*, т. кип. 105°/0,2 *мм*. Хлорируют 0,2 моля I, суспендированного с 20 *г* $CaCO_3$ в 100 *мл* воды, через 1,75 часа фильтруют, экстрагируют CCl_4; после удаления последнего в вакууме остается масло (выход 51%), омыление которого приводит к IV. 0,4 моля V смешивают с 65 *мл* 40%-ного формалина, прибавляют постепенно 5 *г* Na_2CO_3, через 8 час. экстрагируют эфиром, выход 66%, т. кип. 73°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4751; семикарбазон, т. пл. 123—124°. Перекристаллизация из спирта дает в-во с т. разл. 198—201°. 8 *г* неочищ. III кипятят в 100 *мл* воды 7 час., насыщают NaCl и экстрагируют этилацетатом, получают IV, т. кип. 111—120°/0,1 *мм* (т-ра бани). С 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$-$NHNH_2$ дает озазон, т. разл. 235° (из нитробензола). Для IV приведен УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 271 и 287 *мμ* (в щел. среде). И. Горбачева

54290. **Исследование β-формилмасляной кислоты. Сообщение I. Получение и физические свойства β-формилмасляной кислоты. Пино, Пьяченти** (Ricerche sull'acido β-formilbutirrico. Nota I.—Preparazione e proprieta fisiche dell acido β-formilbutirrico. Pino Piero, Piacenti Franco), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1954, 87, № 2, 183—199 (итал.)

Омылением метилового эфира β-формилмасляной к-ты (I) получена свободная к-та (II) и изучен ряд физико-хим. свойств II. Сходство УФ-спектров II и эфиров II, близкие значения констант диссоциации II, масляной. изовалериановой и левулиновой к-т, а также легкость перехода II в тример (III) подтверждают линейное строение II. 39 *г* I в 600 *мл* H_2O и 157 *мл* 0,5 н. HCl оставляют на 4 дня при 20°, нейтрализуют NaOH, отгоняют H_2O при 15 *мм*, перегонкой выделяют II, т. кип. 115—145°/0,5 *мм*; через несколько часов добавляют эфир и выделяют III, выход 31%, т. пл. 132° (из H_2O). Омыление I посредством щелочи или 2 н. HCl приводит к продуктам альдольной конденсации. При перегонке III в вакууме получают с колич. выходом чистую II, т. кип. 122—123°/3,2 *мм*, 110—111°/2 *мм*. При нагревании с $Ni(OH)_2$ в H_2O II дает Ni-соль. II легко тримеризуется в чистом виде и в неполярных р-рителях (бал., гептан и др.). В воде (3—5%-ный р-р) и циклогексаноле II устойчива в течение 48 час. III полностью деполимеризуется при 6-часовом кипячении с водой. 100 *г* изопропилового эфира кротоновой к-ты и 1,5 *г* $Co_2(CO)_8$ в 200 *мл* C_6H_6 нагревают 2,5 часа при 105° и 310 *атм* CO и H_2, получают изопропиловый эфир II, т. кип. 74°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4208, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 141° (из водн. CH_3COOH). Приведены УФ-спектры II, III, метилового, этилового, изопропилового эфиров II, диэтилацеталя этилового эфира II. С. Завьялов

54291. **Исследование β-формилмасляной кислоты. II. О некоторых химических свойствах β-формилмасляной кислоты. Пино, Пьяченти, Палеари** (Ricerche sull'acido β-formilbutirrico. Nota II. Su alcune proprietà chimiche dell'acido β-fermilbutirrico. Pino Piero, Piacenti Franco, Paleari Carlo), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere, Cl. sci. mat. e natur., 1954, 87, № 2, 200—211 (итал.)

Показано, что β-формилмасляная к-та (I) легко превращается в тример (II), которому на основании криоскопич. данных, УФ-спектров, устойчивости к окислению и наличия трех COOH-групп приписано строение, аналогичное паральдегиду. Действием $SOCl_2$ на II получают мономерный хлорангидрид β-формилмасляной к-ты (т. кип. 90—95°/2 *мм*), при обработке которого CH_3OH образуется метиловый эфир мономерной β-формилмасляной к-ты (III), $n^{20}D$ 1,4227; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 104—105°. При действии CH_2N_2 на II при 0° получают метиловый эфир II, $n^{20}D$ 1,4592, который, в отличие от III, вполне устойчив. После кипячения с водой (10 мин.) II дает с 2,4-динитрофенилгидразином (IV) ДНФГ I, т. пл. 136—138°; без кипячения с водой при действии избытка IV образуется ДНФГ 2,4-динитрофенилгидразида β-формилмасляной к-ты, т. пл. 192° (из CH_3COOH). ДНФГ I получают также гидролизом ДНФГ III HCl (к-той). Конденсацией I с малоновой к-той в C_5H_5N и декарбоксилированием получают 2-метилбутен-3-дикарбоновую-1,4 к-ту, т. пл. 118—120° (из воды). Взаимодействие I с ортомуравьиным эфиром (V) в присутствии HCl (следы) приводит к диэтилацеталю I, т. кип. 122—123°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4237. При взаимодействии 40 *г* этилового эфира кротоновой к-ты с 60 *г* V и смесью CO : H_2 (1 : 1) в 50 *г* абс. спирта, в присутствии 0,6 *г* дикобальтоктакарбонила (300 *ат*, 87—92°, 3 часа) приводит к диэтилацеталю этилового эфира I, т. кип. 88—90°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4214. Гидролиз последнего эквивалентным кол-вом 0,5 н. спирт. KOH (4 часа при ~ 80°) приводит к β-метил-γ-этокси-γ-бутиролактону (VI), т. кип. 65°/1 *мм*, $n^{16}D$ 1,4313, d_4^{16} 1,0496, строение которого доказано УФ-спектром. Приведены кривые УФ-спектров I и II (в воде), III и VI (в *н*-гептане). Э. Будовский

54292. **Синтез эфиров холина и жирных кислот. Цзи Жу-юань** (胆鹼脂酸酯的合成. 嵇汝運), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1956, 4, № 2, 127—133 (кит.)

Холиновые эфиры жирных к-т были синтезированы ацилированием 2-диметиламиноэтанола с последующим переводом третичных аминов в четвертичные соединения. Полученные в-ва были идентифицированы. Низшие члены ряда хорошо растворимы в воде, метаноле и этаноле, с повышением числа атомов C р-римости снижалась. В действии на изолированное сердце кролика низшие члены оказались подобными ацетилхолину. Октаноилпроизводное было неактивным, а в-ва, содержащие более 10 атомов C в кислотной части, тормозили р-цию сердца на ацетилхолин. Тормозящий эффект возрастал с удлинением цепи. В. Розенгарт

54293. **Реакция Фриделя — Крафтса между дифенилалканами и малеиновым ангидридом. Кога** (The reaction between diphenylalkanes and maleic anhydride by the Friedel and Crafts method. Koga Wataru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 6, 725—727 (англ.)

При взаимодействии малеинового ангидрида (I) в условиях р-ции Фриделя — Крафтса с дифенилметаном (II) и дибензилом (III) получены соответственно дифенилметан-4,4′-ди-γ-кетокротоновая (IV) и дибензил-4,4′-ди-γ-кетокротоновая (V) к-ты. Синтезированы *цис*- и *транс*-изомеры диметиловых эфиров этих к-т (соответственно VI и VII). Из III и IV получены дифенилметан-4,4′-ди-γ-кетомасляная (VIII), дибензил-4,4′-ди-γ-кетомасляная (IX), дифенилметан-4,4′-димасляная

(X) и дибензил-4,4′-димасляная (XI) к-ты. К 0,5 моля I в 200 *г* дихлорэтана последовательно добавляют (т-ра $< 3°$) 105 *г* $AlCl_3$ и 0,25 моля **II**, через 2 часа (5—6°) обычной обработкой выделяют **IV**, выход неочищ. 46—58%, т. пл. 255—256° (разл.; из сп.). Окислением **IV** щел. $KMnO_4$ и последующей этерификацией к-ты до 300° получают диметиловый эфир бензофенон-4,4′-дикарбоновой к-ты, т. пл. 224—225° (из $CH_3COC_2H_5$). Этерификацией в обычных условиях превращают **IV** в *транс*-**VI**, т. пл. 128—128,5° (из $CH_3COC_2H_5$). Р-р *транс*-**VI** в $CH_3COC_2H_5$ при стоянии на солнечном свету переходит в *цис*-**VI**, т. пл. 84—84,5°. 10 *г* **IV** в 80 *г* CH_3COOH восстанавливают 15 *г* Zn, смесь растворяют в р-ре соды, из фильтрата выделяют **VIII**, выход 61,3—74,3%, т. пл. 224—225° (из сп.). Диметиловый эфир, т. пл. 95°. **V** синтезируют аналогично **IV**, выход 57,8—70,3%, не плавится до 300°; при окислении щел. $KMnO_4$ дает терефталевую к-ту. **VII**, т. пл. 95°. Аналогично **IV** из **V** получают 54,4—75,2% **IX**, т. пл. 259—260° (из сп.); диметиловый эфир, т. пл. 114,5° (из $CH_3COC_2H_5$). 45 *мл* C_2H_5OH, 45 *мл* конц. HCl (к-ты), амальгама Zn (из 15 *г* Zn-пыли и 1,5 *г* $HgCl_2$ и 5 *г* **VIII** (или **IX**) кипятят 1 час; к смеси добавляют еще 45 *мл* конц. HCl, выход **X** 54,1—58,4%, т. пл. 199,5—200°, выход **XI** 54,1—58,4%, т. пл. 182—183°. Б. Мерков

54294. Получение α-ангеликолактона реакцией левулиновой кислоты с кетеном. Ивакура, Нагакубо, Хаяси (レブリン酸とケテンとの反應によるα-アンゲリカラクトンの合成. 岩倉義男, 長久保國治, 林勝美), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 476—478 (японск.)

При р-ции левулиновой к-ты (I) с кетеном (II) в отсутствие катализаторов образуется смешанный левулиновоуксусный ангидрид, при перегонке которого получают 0,5 моля α-ангеликолактона (III), 0,5 моля уксусного ангидрида (IV) и 0,5 моля I (на 1 моль взятой в р-цию I). При р-ции I с II в присутствии небольших кол-в H_3PO_4 или *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (V) образуется продукт р-ции 1 моля I с 2 молями II, перегонка его дает по 1 молю III и IV на 1 моль взятой в р-цию I. При действии на III H_2S получена тиолевулиновая к-та (VI); при р-ции III с фенолом (VII) и гидрохиноном (VIII) образуются соответственно фениловый эфир I (IX) и *n*-фенилендилевулинат (X). При действии гидразингидрата (XI) на III получен 3-метилпиридазинон-6 (XII). Через 1 моль I при 70—90° пропускают смесь CH_4 и II до поглощения 0,5 моля II. В результате разгонки реакционной массы получают III, выход 52%, т. кип. 64—66°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4470. В присутствии 0,2 *г* V при 90—100° получают III с выходом 97%. Через 0,3 моля III и 0,1 *г* V при 30—40° пропускают H_2S 5—7 час., получают VI, выход 75%, т. пл. 134—134,5° (из сп.). Смешивают 0,5 моля III, 0,5 моля VII в 100 *мл* C_6H_6 и 0,1 V, после окончания экзотермич. р-ции кипятят 4 часа, разгонкой выделяют IX, выход 68%, т. кип. 164—166°/17 *мм*. К смеси 0,2 моля III и 0,1 моля VIII добавляют немного V, на другой день получают X, выход 91%, т. пл. 174—175° (из ацетона). Р-р 0,2 моля XI в 60 *мл* спирта постепенно добавляют к р-ру 0,2 моля III в 60 *мл* спирта, отгоняют р-ритель, получают XII, выход 80%, т. пл. 104,5—105,5°. Л. Яновская

54295. Цианоацетилен. 1. Синтез и некоторые химические свойства. Мурахаси, Такидзава, Куриока, Маэкава (シアノアセチレンに關する研究. 第1報. シアノアセチレンの製法および性質. その1 村橋俊介, 瀧澤武夫, 栗岡昌平, 前川清二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1689—1692 (японск.)

Разработаны оптимальные условия получения цианоацетилена (I) по схеме Муро (Moureu C., Bongrand J. Ch., Ann. Chem., 1920, 14, 53) из пропиоловой к-ты (II) через ее этиловый эфир (III) и амид (IV). Р-р 85 *г* Na в 1,4 *л* жидкого NH_3 насыщают $CH{\equiv}CH$ при 20 *ат* удаляют NH_3, вводят ксилол и перемешивают при 20° под давл. 50—60 *ат* CO_2 16 дней; получают II, выход 63,5%, и 23,5 *г* $HOOCC{\equiv}CCOOH$. II этерифицируют этанолом в C_6H_6 в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и получают с выходом 75—87% III, т. кип. 75—76°/175 *мм*. 100 *г* III перемешивают при —60° с 0,5 *л* жидкого NH_3 15—20 час. и дают NH_3 испариться, выход IV 95%, т. пл. 61—62°. 5 *г* IV кипятят в 35 *г* ксилола с 15 *г* P_2O_5 в токе N_2, улавливают I при 6—8°, выход 81,5%. При введении 4 *г* I в 20 *мл* метанола в р-р 0,4 *г* Na в 20 *мл* метанола (т-ра 10°) образуется β,β-диметоксипропионитрил (V), выход 50,8%, т. кип. 92,5°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4130; аналогично получен β,β-диэтоксипропионитрил (VI), выход 78%, т. кип. 82°/10 *мм*, $n^{21}D$ 1,4140; при действии на V или VI 2,4-динитрофенилгидразина в кислом р-ре образуется 2,4-динитрофенилгидразон цианацетальдегида, т. пл. 168,5—169,5°. В присутствии KCN или K_2CO_3 из I и этанола образуется смесь VI и $C_2H_5OCH{=}CHCN$. Аналогично V из 1 *г* I и 5 *г* этиленгликоля получено 1,2 *г* 2-цианметилдиоксолана, т. кип. 95°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4354; а из 2 *г* I и триметиленгликоля — 2 *г* 2-цианметил-1,3-диоксана, т. кип. 93°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460. При р-ции I с HCN-HCl с катализатором Ньюленда (CuCl, NH_4Cl, HCl) при 30° получен динитрил хлорянтарной к-ты, т. кип. 74°/80 *мм*. Л. Я.

54296. Амины. I. N,N,N′,N′-тетраметилпропандиамин-1,2 и его свойства. Мошир, Спайалтер (Amines. I. N,N,N′,N′-tetramethyl-1,2-propanediamine and its characterization. Moshier Ross W., Spialter Leonard), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 1050—1051 (англ.)

Описано метилирование 1,2-пропандиамина (I) обычным способом в N,N,N′,N′-тетраметил-I (II) и приведен ряд производных последнего. К 4060 *мл* 90%-ной HCOOH медленно прибавляют 17,3 моля I, затем более быстро 5960 *мл* 37%-ного CH_2O, кипятят 48 час., прибавляют 1,0 *л* конц. H_2SO_4, отгоняют 5600 *мл*, добавляют конц. р-р KOH и амин отгоняют, получают II, выход 76%, т. кип. 138—139°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,4230, d_4^{25} 0,7900. Дихлоргидрат II, т. пл. 177—179°; монопикрат, т. пл. 112—114°; дийодметилат, т. пл. 223—225° (разл.; из CH_3OH); ди-(метил-*n*-толуолсульфонат), т. пл. 228—229° (разл.; из CH_3OH). М. Л.

54297. Побочные продукты синтеза акрилонитрила из ацетилена и синильной кислоты. II. Амины, полученные гидрированием нитрилов. Моримото (By-products of acrylonitrile synthesis from acetylene and hydrocyanic acid. II. Amines obtained by hydrogenation of nitriles. Morimoto Shiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 891—894 (англ.)

Исследован (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 51158) состав нейтр. части побочных продуктов синтеза $CH_2{=}CHCN$ (I) из $CH{\equiv}CH$ и HCN, предположительно состоящей из смеси ненасыщ. нитрилов. Промежуточную фракцию, выкипавшую между I и $NCCH_2CH_2CN$, восстанавливают скелетным Ni при т-ре 120—130° и давлении $H_2 \sim 80$ *ат*. Разгонкой на колонке Стедмана выделяют *н*-$C_4H_9NH_2$ (II) и *н*-$C_5H_{11}NH_2$ (III). В промежуточных фракциях аминов хроматографированием их хлоргидратов на бумаге и N-2,4-динитрофенильных производных на катионообменнике амберлит IR-50 (H-тип) обнаружены II, III, *н*-$C_3H_7NH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2NH_2$ (IV), (*н*-C_3H_7)$_2$NH, *н*-$C_7H_{15}NH_2$ (V) и $C_6H_5CH_2NH_2$ (VI); предполагается присутствие $CH_3(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$ и $CH_3(CH_2)_2CH(C_2H_5)CH_2NH_2$. К 30 *мл* водн. р-ра 0,3 *г* хлоргидрата IV и 0,6 *г* $NaHCO_2$ прибавляют 35 *мл* спирт. р-ра, 0,5 *г* 2,4-$(NO_2)_2$-

C_6H_3F, через ~ 12 час. (охлаждение) прибавляют 16 *мл* воды; осаждают $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, выход 0,3 *г*, т. пл. 47,3—48° (из водн. сп.). Аналогично синтезируют динитрофенильные производные **V** и **VI**. Е. Караулова

54298. Действие карбоната гликоля на первично-третичные диамины; свойства β-оксиэтиламинокарбаматов. Делаби, Дамьан, Д'Юйтеза (Action du carbonate de glycol sur les diamines primaires tertiaires: propriétés des aminocarbamates de β-hydroxyéthyle. Delaby R., Damiens R., d'Huytéza G., m-me), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 5, 831—836 (франц.)

В развитие исследований действия H_2CCH_2OCOO (**I**) на амины изучена р-ция **I** с $R_2N(CH_2)_nNH_2$ (**II**) и поведение образующихся при этом $R_2N(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2OH$ (**III**). **III** разлагаются при нагревании с образованием $[R_2N(CH_2)_nNH]_2CO$ (**IV**), CH_2OHCH_2OH, H_2CCH_2O и CO_2; пирозил, по-видимому, катализируется группой R_2N—. **III** характеризуют в виде $R_2N(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2OCOC_6H_4NO_2$-*n* (**V**). **V** восстанавливают с помощью скелетного Ni в $R_2N(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2OCOC_6H_4NH_2$-*n* (**VI**). **III** (хлоргидраты) с $SOCl_2$ дают $R_2N(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2Cl$ (**VII**). **III** при действии NaOH или C_2H_5ONa превращаются в $R_2N(CH_2)_nNHCH_2CH_2OH$ (**VIII**). **III** с R'Hal образуют $[R_2R'N^+(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2OH]Hal^-$ (**IX**), **IX** при действии $SOCl_2$ превращаются в $[R_2R'N^+(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2Cl]Hal^-$ (**X**); соли же $[RR_2'N^+(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2N^+R_2'R]2Hal^-$ (**XI**) оказалось возможным синтезировать лишь косвенным путем: $Cl(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2Cl$ (**XII**) превращают в $J(CH_2)_nNHCOOCH_2CH_2J$ (**XIII**). **XIII** с $RR_2'N$ дают **XI** (Hal = J). Хлоргидраты **VII** при действии C_2H_5ONa циклизуются в $R_2N(CH_2)_nNCOOCH_2CH_2$ (**XIV**) · **XIV** с RHal дают $[R'R_2N^+(CH_2)_nNCOOCH_2CH_2]Hal^-$. 1 моль **I** прибавляют к 1 молю **II** ($R = CH_3$, $n = 3$), через 1 час выделяют **III** ($R = CH_3$, $n = 3$), выход ~ 100%. Аналогично синтезируют **III** ($R = C_2H_5$, $n = 3$) (40°, 6 час., выход ~100%) и **III** (R_2N = морфолил, $n = 3$) (24 часа, выход ~ 90%). 23 *г* **III** R_2N = морфолил, $n = 3$) перегоняют при 6 *мм*, выделяют 6,5 *г* **IV** (R_2N = морфолил, $n = 3$), т. кип. 197—198°/6 *мм*, т. пл. 80° (из бзл.); дихлоргидрат, т. пл. 142° (из C_4H_9OH). Смесь 10 *г* $C_6H_5CH_2NHCOOCH_2CH_2OH$ (**XV**) и 5 *г* $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$ (**XVI**) перегоняют в вакууме, выделяют 4 *г* $(C_6H_5CH_2NH)_2CO$, т. пл. 169°; без **XVI** можно перегнать **XV** без разложения. К 0,045 моля **III** прибавляют 0,045 моля *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ (20 мин., 100°), выделяют **V** · HCl. **V** (выделяют из HCl-соли насыщ. Na_2CO_3) в $CH_3COOC_2H_5$ восстанавливают над скелетным Ni (20 *кг* H_2, ~20°), выделяют **VI**. Получены $R_2N(CH_2)_3NHCOOCH_2CH_2OCOC_6H_4R'$-*n* (перечислены R_2N, R', т. пл. в °C, т. пл. HCl-соли в °C): $(CH_3)_2N$, NO_2, масло, 104; $(CH_3)_2N$, NH_2, 60, —; $(C_2H_5)_2N$, NO_2, масло, 102; $(C_2H_5)_2N$, NH_2, масло, —; морфолил, NO_2, 77, 177—178; морфолил, NH_2, 128, —. К 0,026 моля **III** ($R = CH_3$, $n = 3$) постепенно прибавляют 0,04 моля CH_3J, получают **IX** ($R = R' = CH_3$, $n = 3$, Hal = J), т. пл. 125°. Аналогично получают **IX** ($R = CH_3$, $n = 3$, $R' = C_2H_5$, Hal = J), т. пл. 85°, и **IX** ($R = CH_3$, $n = 3$, $R' = C_6H_5CH_2$, Hal = Cl), т. пл. 110°. 2 *г* **IX** ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5CH_2$, $n = 3$, Hal = Cl) кипятят с ~8 *мл* $SOCl_2$, отгоняют его избыток, из остатка выделяют **X** ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5CH_2$, $n = 3$, Hal = Cl), т. пл. 133° (осаждают $CH_3COOC_2H_5$ из *н*-C_4H_9OH). 0,54 моля **XII** ($n = 2$) и 1,6 моля NaJ кипятят в ~1300 *мл* абс. CH_3COCH_3 40 час., из фильтрата выделяют **XIII** ($n = 2$), т. пл. 82°. Аналогично из 0,05 моля **XII** ($n = 3$) и 0,5 моля NaJ синтезируют **XIII** ($n = 3$), т. пл. 38—39°. Из 8 *г* **XIII** ($n = 2$) и избытка $(CH_3)_3N$ в безводн. CH_3COCH_3 (2—3 дня, ~20°) получают **XI** ($R = R' = CH_3$, $n = 2$), т. пл. 212°. Аналогично синтезированы **XI** (перечислены R, R', *n*, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 3, 229; C_2H_5, C_2H_5, 2, 254; C_2H_5, C_2H_5, 3, 219; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 2 (10 час. при 80° в запаянной трубке), 178. К р-ру 0,15 моля хлоргидрата **III** ($R = C_2H_5$, $n = 3$) в абс. спирте прибавляют 0,4 моля C_2H_5ONa, из фильтрата отгоняют спирт, из остатка извлекают ацетоном **VIII** ($R = C_2H_5$, $n = 3$), выделяют его хлоргидрат, т. пл. 172° (гигроскопичен, из *изо*-$C_3H_7OH + CH_3COOC_2H_5$). 0,03 моля **III** ($R = CH_3$, $n = 3$) нейтрализуют 15,3 *мл* 2 н. HCl, сухой хлоргидрат прибавляют к 2,5 *мл* $SOCl_2$, выделяют HCl-соль **VII** ($R = CH_3$, $n = 3$), т. пл. 80°. К 0,014 моля хлоргидрата **VII** ($R = CH_3$, $n = 3$) в абс. спирте прибавляют 13,2 *мл* р-ра C_2H_5ONa (5 *г* Na в 100 *мл* сп.), через 48 час. фильтруют, отгоняют спирт, нейтрализуют HCl; хлоргидрат **XIV** ($R = CH_3$, $n = 3$), т. пл. 177° (гигроскопичен, из C_4H_9OH). Аналогично получен хлоргидрат **XIV** (R_2N = морфолил, *n*-3), т. пл. 171°.

Е. Караулова

54299. Алифатические и ароматические азиды. Бойер Дж. Г., Кантер Ф. К., Успехи химии, 1957, 26, № 1, 54—95

См. РЖХим, 1954, 44602.

54300. Синтез и свойства 5-диэтиламиногептанола-1. Гласе, Гомтон (Préparation et propriétés du diéthylamino-5 heptanol-1. Glacet Charles, Gaumeton Antoine), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1425—1429 (франц.)

5-диэтиламиногептанол-1 (**I**) легко получается при конденсации C_2H_5MgBr (**II**) с 2-диэтиламинотетрагидропираном (**III**). Пиролиз ацетата **I** приводит к 5-диэтиламиногептену-1 (**IV**), а также к 1,2-диэтилпиперидину (**V**) и 1-диэтиламиногептену-5 (**VI**). 1,1,2-триэтилпиридинийбромид (**VII**) при пиролизе дает главным образом **V** и немного **VI**. Те же продукты получаются при пиролизе 1,1,2-триэтилпиридинийацетата (**VIII**) и гидрата окиси 1,1,2-триэтилпиридиния (**IX**). 47 *г* **III** при 4° прибавляют к **II** (из 42,5 *г* C_2H_5Br), выдерживают 2—12 час. при 20° и разлагают 3 молями NH_4OH и 3 молями NH_4Cl на моль Mg, получают **I**, выход 71%, т. кип. 125,2—125,4°/12 *мм*, $n^{23}D$ 1,4520, d_4^{23} 0,875; хлораурат, т. пл. 75—76° (из воды); ацетат **I** (уксусный ангидрид + + пиридин), выход 93%, т. кип. 126—126,5°/11 *мм*, $n^{13,5}D$ 1,4414, $d_4^{13,5}$ 0,897. Ацетат **I** пиролизуют на стеклянной вате при 480°, с выходом 71% получают амины, состоящие из 56,5% **IV**, т. кип. 66—67°/10 *мм*, $n^{16}D$ 1,4391, d_4^{16} 0,797, 31% **V**, т. кип. 56°/10 *мм*, 58°/13 *мм*, $n^{19}D$ 1,4541, d_4^{19} 0,843; пикрат, т. пл. 132°, и 12,5% **VI**, т. кип. 80—82°/10 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 95—96°. При гидрировании 1 *г* **IV** на скелетном Ni получают 0,85 *г* 3-диэтиламиногептана (**X**), т. кип. 68—69°/10 *мм*; йодметилат, т. пл. 111°. **X**, т. кип. 66,5—67°/9 *мм*, $n^{14}D$ 1,4297, d_4^{14} 0,781, синтезирован с выходом 54% нагреванием (8 дней, 125—130°) $^1/_8$ моля 3-бромгептана (**XI**) с $^1/_4$ моля диэтиламина. $^1/_4$ моля **I** в 100 *мл* C_6H_6 насыщают HBr-газом при 50°, отгоняют р-ритель в вакууме, вновь насыщают HBr, добавляют 100 *г* льда, нейтрализуют, добавляют 200 *мл* C_6H_6 и р-р щелочи и из бензольного р-ра при стоянии, а из водн. после подкисления HBr (к-той), упаривания досуха и экстрагирования абс. спиртом выделяют **VII**, выход 97%, т. пл. 276° (из сп. + этилацетат). **VII** получают также с выходом 96% из **V** и C_2H_5Br в C_6H_6 (90 час., 90°) и из 1,5-дибромгептана и

$(C_2H_5)_2NH$ (4 дня в эф.), выход 54%. При нагревании **VII** (200°, 40 *мм*) получают C_2H_5Br (80%), **V** (88%) и **VI** (11%). Пиролиз **IX** ведут при 100—105° и получают **V** (91%), **VI** (3%) и этилен (82%). При пиролизе **VIII**, кроме **V** (66,5%) и **VI** (18%), т. кип. 83,2°/12,5 *мм*, $n^{16}D$ 1,4427, d_4^{16} 0,791, получают ацетат 1-диэтиламиногептанола-5 (**XII**) (5,5%). Хлоргидрат **VI**, т. пл. 96,2—96,8° (из эф.-ацетона). При гидрировании **VI** получают 1-диэтиламиногептан; хлораурат, т. пл. 48,5—48,7°; бромэтилат, т. пл. 125—126°. 6 *г* **VI** окисляют 14 *г* $KMnO_4$ в 500 *мл* воды, выделяют 27% CH_3COOH в виде анилида. При взаимодействии 31,8 *г* гептен-4-ола-1 с PBr_3 и пиридином выделяют 1-бромгептен-4, выход 65%, т. кип. 58—61°/11 *мм*, 12 *г* бромида нагревают в запаянной трубке 16 час. при 85° с 10 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 25 *мл* C_6H_6 получают 1-диэтиламиногептен-4, выход 92%, т. кип. 82,8°/13 *мм*, $n^{16,7}D$ 1,4419, $d_4^{16,7}$ 0,788; хлоргидрат, т. пл. 105,8—106,2°. Гексен-4-ол-1 обрабатывают PBr_3, получают 1-бромгексен-4 (**XIII**), т. кип. 57,8°/21 *мм*, $n^{18}D$ 1,4692, d_4^{18} 1,215. Гриньяров реактив из 50,4 *г* **XIII** выдерживают с триоксиметиленом 45 час., кипятят в эфире 24 часа, добавляют C_6H_6, отгоняют эфир (3 часа), разлагают к-той, добавляют спирт и получают гептен-5-ол-1, выход 74%, т. кип. 77,7—78,2°/10 *мм*, $n^{18}D$ 1,4446, d_4^{18} 0,8464, который с PBr_3 дает 1-бромгептен-5, выход 60%, т. кип. 62,8—63°/12,3 *мм*, $n^{17}D$ 1,4702, d_4^{17} 1,173. Из 16,2 *г* бромида, 13,4 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 35 *мл* C_6H_6 (80°, 36 час.) получают **VI** с выходом 95%. При омылении **XII** спирт. KOH получают 1-диэтиламиногептанол-5, т. кип. 122,5°/11 *мм*, $n^{14,5}D$ 1,4552, $d_4^{14,5}$ 0,876; хлораурат, т. пл. 72—73°. И. Котляревский

54301. *Трет*-карбинамины $RR'R''CNH_2$. III. Получение изоцианатов, изотиоцианатов и родственных соединений. Бортник, Ласкин, Херуиц, Рытина (*t*-Carbinamines, $RR'R''CNH_2$. III. The preparation of isocyanates, isothiocyanates and related compounds. Bortnick Newman, Luskin Leo S., Hurwitz Melvin D., Rytina A. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4358—4361 (англ.)

Синтезированы соединения RNCO (**I**) путем пиролиза $RNHCOOC_2H_5$ (**II**) в присутствии оснований. При р-ции **I** (R = *трет*-C_8H_{17}) (**III**) (везде *трет*-C_8H_{17}-2,4,4-триметилпентил-2) или *трет*-$C_8H_{17}NCS$ (**IV**) с аминами получены соответственно *трет*-$C_8H_{17}NHCOR'$ (**V**) и *трет*-$C_8H_{17}NHCSR''$ (**VI**). К смеси 1,21 моля 2-октиламина, 100 *мл* C_6H_6, 100 *г* K_2CO_3 и 300 *мл* воды добавляют за 20 мин. при охлаждении и перемешивании 1,33 моля $ClCOOC_2H_5$, получают **II** (R = 2-C_8H_{17} (**IIa**)), выход 91,5%, т. кип. 88—90°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4371, d_{25}^{25} 0,9051. **II** (R = *трет*-C_8H_{17}) получают по методу, описанному ранее (Curry, Mason, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5043), выход 96%, т. кип. 123—125°/24 *мм*, т. пл. 20—22°, $n^{25}D$ 1,4429, d_{25}^{25} 0,9222. Смесь 0,3 моля **IIa** и 2 *г* $Ca(OH)_2$ нагревают в кубе колонки Вигрё до 203—227°, т-ра паров 203°; приемник охлаждают льдом, дистиллат растворяют в 50 *мл* пентана, промывают 20 *мл* воды, получают **I** (R = 2-C_8H_{17} (**Ia**)), выход 66% (81% на прореагировавший **IIa**), т. кип. 68°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4230, d_{25}^{25} 0,8260; аналогично получены **I** (приводятся R, т-ра р-ции в °C, выход в % (в скобках выход в % на прореагировавший **II**), т. кип. в °C, $n^{25}D$ и d_{26}^{25}): $(CH_3)_3C$, —, 66(70), 85—87, 1,3824, 0,8359; *трет*-C_8H_{17}, 190—220, 79(79), 170—172, 1,4243, 0,8588; $(CH_3)_2CH$, 175—210, 53(58), 74—75, 1,3799, —; циклогексил, 200—225, 50(65), 63—65/18, 1,4514, 0,9359; при синтезе последних двух в-в из кубового остатка путем экстрагирования спиртом выделяют соответственно неочищ. триизопропилцианурат, выход 3%, т. пл. 160—165°, и трициклогексилцианурат, т. пл. 230—232°. В тех же условиях **II** (R = CH_3) при 175—200° не дает **I** (R = CH_3), а **II** (R = *н*-C_4H_9) при 150—200° дает, наряду с трибутилизоциануратом, **I** (R = *н*-C_4H_9), который не выделен; выход (12%) определен путем обработки дистиллата *трет*-октиламином (**VII**) и титрованием избытка амина. На 2 моля диметилкарбоната действуют при 5° 2 молями CH_3NH_2, кипятят, охлаждая холодильник сухим льдом и ацетоном, добавляют 5 *г* CH_3ONa, перегоняют при 270—285°, получают триметилизоцианурат, выход 75%, т. пл. 173—176°. Смесь 2,2 моля **VII** и 1 моля мочевины перемешивают 15 час. при 140—150°, получают (*трет*-$C_8H_{17}NH)_2CO$ (**VIII**), выход 55%, т. пл. 152—153° (из изооктана). 0,25 моля **VIII** перегоняют за 40 мин. при т-ре куба 205—220°, поглощая пары р-ром 25 *г* H_2SO_4 в 500 *мл* воды при перемешивании и 0°; получают **Ia**, выход 79%. Аналогично из ди-*трет*-бутилтиомочевины получают $(CH_3)_3CNCS$, выход 78%, т. кип. 64°/52 *мм*, $n^{25}D$ 1,4780, d_{25}^{25} 0,9079. К смеси 0,62 моля CS_2 и 130 *мл* воды добавляют 1 моль **VII**, через 2 часа добавляют 50%-ный р-р 45 *г* NaOH, кипятят при перемешивании 3 часа, получают (*трет*-$C_8H_{17}NH)_2CS$ (**IX**), выход 74%, т. пл. 110—112° (в эвакуированном капилляре). **IV** получают по Моору и Кроссли (Синтезы орг. препаратов, т. 3, стр. 301. Издатинлит) при т-ре < 25°, выход 81%, т. кип. 67°/2,5 *мм*, 95—99°/25 *мм*, 108—112°/28 *мм*, $n^{25}D$ 1,4811, d_{25}^{25} 0,9043, а также при перегонке **IX** (120—160°) с выходом 20% или при перемешивании 0,1 моля **IX** с 50 *мл* HCl (1 : 4) при 92°, выход 47% (наряду с диизобутиленом). 0,1 моля **III** нагревают 2 часа под давлением с 8 *г* $(CH_3)_2NH$ и 40 *мл* спирта, упаривают, получают **V**, R' = $(CH_3)_2N$, выход 62%, т. пл. 84—85° (из 50%-ного сп.); аналогично получены **V** (приводятся R' и т. пл. в °C): $CH_2C(CH_3)_2N$ (цикл), 88—89; $(CH_3)_3CNH$, 154—155; $HOOCCH_2NH$, 127—128; C_6H_5NH, 136—138; $C_6H_{11}NH$, 148—148,5. При р-ции **IV** с изопропиламином (по 0,1 моля) в 30 *мл* спирта при 40—45° получают **VI** (R'' = изопропил), выход 48%, т. пл. 79°; аналогично получают **VI** (приводится R'' и т. пл. в °C): NH_2, 83—85; CH_3NH, 106—108; $(CH_3)_2N$, 74—75; $(CH_3)_2NCH_2CH_2NH$, 84—86; $(CH_3)_3CNH$, 99—100. При кипячении (48 час.) 0,13 моля **VII** и 0,09 моля C_6H_5NCS в спирте получают **VI** (R'' = C_6H_5NH), выход 23%, т. пл. 117—119° (из бзл.); в тех же условиях 0,1 моля **IV** и 0,14 моля анилина дают тиокарбанилид, выход 3,2 *г*, т. пл. 149,5—150°. При кипячении (17 час.) эквимолярных кол-в **IV** и циклогексиламина получают $(C_6H_{11}NH)_2CS$, выход 81%, т. пл. 174,5—176°. К 0,3 *г* CH_3ONa в 25 *мл* CH_3OH добавляют 10,3 *г* **III**, после прекращения бурной р-ции кипятят 1 час, нейтрализуют H_2SO_4, получают *трет*-$C_8H_{17}NHCOOCH_3$ (**X** — к-та), выход 79%, т. кип. 125—127°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4432, d_{25}^{25} 0,9368. Аналогично из **III** и Na в $CH_2{=}CHCH_2OH$ получают аллиловый эфир **X**, выход 84%, т. кип. 122—124/°26 *мм*, $n^{25}D$ 1,4417, d_{20}^{20} 0,9049. К 0,13 моля **IX** в 500 *мл* абс. эфира добавляют при перемешивании 125 *г* HgO, через 4 часа удаляют HgS, получают (*трет*-$C_8H_{17}N{=})_2C$, выход 68%, т. кип. 110—112°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4603. 1,2 моля **VII** и 0,2 моля $ClCH_2CONHCONH_2$ кипятят при перемешивании 4 часа, подкисляют конц. HCl, выливают в воду, получают 1-*трет*-октилгидантоин, выход 75%, т. пл. 140—141° (из сп.), при окислении которого в спирте избытком бромной воды получают 1-*трет*-октилпарабановую к-ту, т. пл. 150—151°. Смесь 0,3 моля $NH_2CONHCOOCH_3$ и 0,6 моля **VII** нагревают 12 час. при 120—130° и 2 часа при 160—165°, получают (*трет*-$C_8H_{17}NHCO)_2NH$, выход 35%, т. пл. 124—125° (из дихлорэтана, затем из изооктана). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 30511. Т. Амбруш

54302. *Трет*-карбинамины $RR'R''CNH_2$. IV. Присоединение изотиоциановой кислоты к олефиновым соединениям. Ласкин, Гантерт, Крейг (*t*-Carbinamines, $RR'R''CNH_2$. IV. The addition of isothiocyanic acid to olefinic compounds. Luskin

Leo S., Gantert G. E., Craig W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4965—4967 (англ.)

Присоединением изотиоциановой к-ты (I) к диизобутилену (II), стиролу и α-метилстиролу получены соответствующие изотиоцианаты $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2NCS$ (III), $C_6H_5CH(CH_3)NCS$ (IV) и $C_6H_5C(CH_3)_2NCS$ (V) с выходами 66, 52 и 66%; полученные соединения, судя по ИК-спектрам, возможно, содержат небольшую примесь изомерных тиоцианатов. Из I и триметилэтилена образуется с выходом 30% смесь тио- и *изо*-тиоцианата $C_2H_5C(CH_3)_2SCN$ (VI) и $C_2H_5C(CH_3)_2NCS$ (VII). Метил- и этилакрилат реагируют с I, давая почти исключительно тиоционаты $NCSCH_2CH_2COOCH_3$ (VIII) и $NCSCH_2CH_2COOC_2H_5$ (IX) (выходы 20 и 38%). Строение полученных продуктов присоединения подтверждено ИК-спектрами и сравнением их констант с константами заведомых препаратов, полученных иными путями, и не содержащих примесей изомерных соединений. К 0,5 моля II и 0,5 моля NaSCN прибавляли за 2 часа при 40—45° 0,75 моля 73%-ной H_2SO_4, перемешивали еще 6 час. и добавляли 200 *мл* воды, продукт р-ции выделяли перегонкой. III—V и VII получены также встречным синтезом — из аминов через дитиокарбаматы. Для синтеза VI 0,3 моля NCCl прибавляли при 10° к $(трет\text{-}C_5H_{11}S)_2Pb$ (полученному из 76 *г* $Pb(OCOCH_3)_2$ и 0,39 моля $трет\text{-}C_5H_{11}SH$ в водн. сп.) в 160 *мл* сухого эфира, выдерживали 3 дня в автоклаве (при охлаждении), выделяли VI с выходом 30%. Аналогично получали $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2SCN$ (X). Кипячением 0,25 моля $BrCH_2CH_2COOC_2H_5$ с 0,5 моля NaSCN в 20 *мл* воды (6 час.) получен IX с выходом 59%. Аналогично синтезировали VIII. Ниже приведены константы полученных соединений (перечисляются в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^t D$, d_t^t в скобках t в °С): VI, 57—60/10, 1,4620, 0,9369 (20); VII, 67—72/23, 1,4820, 0,9198 (20); X, 88—92/10, 1,4749, 0,926 (20); III, 108—112/28, 1,4811, 0,9043 (25); IV, 133—134/20, 1,5780, 1,0719 (25); V, 83/0,7, 1,5670, 1,0537 (25); VIII, 73—76/0,3, 1,4770, 1,1840 (25); IX, 101—105/3, 1,4678, 1,1281 (25). Р-цией IV и V с $(CH_3)_2NH$ в спирте (70°) получены 1,1-диметил-3-α-фенилэтил-, т. пл. 108—109° (из CCl_4), и соответственно 1,1-диметил-3-(α,α-диметилбензил)-2-тиомочевина, т. пл. 73—75°. Щел. гидролиз IV и V приводит соответственно к 1,3-*бис*-(α-фенилэтил)-, т. пл. 158—159° (из эф.), и 1,3-*бис*-(α,α-диметилбензил)-2-тиомочевине, т. пл. 150—152°. А. Файнзильберг

54303. Изучение реакций аммониевой соли сульфаминовой кислоты с амидами и мочевинами. Ганьон, Буавен, Хаггарт (A study of the reactions of ammonium sulphamate with amides and ureas. Gagnon Paul E., Boivin Jean L., Haggart Catherine), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 11, 1662—1670 (англ.)

В развитие предыдущих работ (Boivin J. L., Canad. J. Research, B., 1950, 28, 671; РЖХим, 1956, 25530) исследовано взаимодействие $H_2NSO_3NH_4$ (I) с амидами $RCONH_2$ (II) и $RCONHR'$ (IIa), а также мочевиной (III) и замещ. мочевинами $R''NHCONHR'''$ (IIIa). Р-ция I с II протекает через стадию образования $RCONHSO_3NH_4$ (IV), которые при дальнейшем нагревании разлагаются на RCN (V) и NH_4HSO_4. При взаимодействии I с IIa наряду с V образуются амины $R'NH_2$. Взаимодействие I с III приводит к образованию гуанидина (VI) и циануровой к-ты (VII). В р-циях I с IIIa ($R'' = CH_3$, $R''' = H$ или IIIa ($R'' = R''' = CH_3$), кроме VI и VII, образуется метиламин; в случае же IIIa ($R'' = R''' = C_6H_5$) анилин является единственным продуктом р-ции. При нагревании I с IIIa ($R'' = CH_3CO$, $R''' = H$) и IIIa ($R'' = C_6H_5CO$, $R''' = H$) образуются CH_3CONH_2 и $C_6H_5CONH_2$, а затем CH_3CN и C_6H_5CN; выход VI незначителен (10—27%), а выход VII очень высок (70—88%). IIIa ($R'' = R''' = CH_3CO$) образует с I только CH_3CN. Механизм образования VI включает в себя конденсацию циановой к-ты (VIII) с I с образованием $H_2NCONHSO_3NH_4$ (IX), которая затем превращается в VI и NH_4HSO_4; VIII частично конденсируется в VII. Отсутствие метилгуанидина (X) в продуктах р-ции IIIa ($R'' = CH_3$, $R''' = H$) и IIIa ($R'' = R''' = CH_3$) с I объясняется значительно большей скоростью образования в этих условиях IX нежели $CH_3NHCONHSO_3NH_4$ (XI). Смесь 0,15 моля I и 0,1 моля II нагревают от 150° до 190—200°, V выделяют дистилляцией, вакуум-разгонкой или экстракцией. Получены следующие V (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С, т. кип. в °С/*мм*): C_3H_7, 65, —, 116; C_4H_9, 70, —, 142; *изо*-C_4H_9, 80, —, 129—130; C_5H_{11}, 80, —, 162; $C_{17}H_{35}$, 92, 41,5, —, *о*-$CH_3C_6H_4$, 75, —, 201—202; *n*-$CH_3C_6H_4$, 90, 30, 215—216; HOC_6H_4, 25, 98, —; $C_6H_5CH_2$, 45, —, 206/107; $C_2H_5CH(C_6H_5)$, 80, —, 107/7; $C_6H_5OCH_2$, 65, —, 115/11; $C_{10}H_7CH_2$, 58, 33, 178/12; C_4H_3O, 15, —, 148—150; C_5H_3N, 85, 51, —. Замена II на IIa ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$, *о*- и *n*-C_6H_4COOH) приводит к образованию CH_3CN, выход 10%. При р-ции I с $C_4H_8(CONH_2)_2$ получают $C_4H_8(CN)_2$, выход 45%, т. кип. 153/°6 *мм*. К охлажд. смеси 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 моля H_2SO_4 добавляют 0,1 моля II, р-р охлаждают до —20°, образующийся осадок отделяют, промывают безводн. эфиром и растворяют в 250 *мл* спирта, добавляют 80 *мл* NH_4OH, на холоду выпадают кристаллы IV (приводятся R, выход в %, т. пл. в °С): $C_{17}H_{35}$, 90, 115; C_7H_7, 95, 140; C_7H_7, 75, 160; HOC_6H_4, 80, 143; $C_6H_5CH_2$, 95, 127; $C_{10}H_7CH_2$, 85, 157; аналогично получен $C_4H_8(CONHSO_3NH_4)_2$, выход 85%, т. пл. 208°. Полученные IV нагреванием при 170—180° переводят в соответствующие V, выходы 85—97%. 0,1 моля III или IIIa нагревают с I (200—275°, 8—180 мин.), продукты р-ции вымывают водой и анализируют; VI выделяют в виде его пикрата, VII — в виде соли ее с меламином. Наибольшие выходы VI были получены в следующих условиях (перечисляются III или IIIa, соотношение III или IIIa: I, т-ра р-ции в °С, время р-ции в мин. (в скобках время р-ции при т-ре свыше 200° в мин.), выход VI в %, выход VII в %): III, 1 : 2, 230, 23 (15), 59, 2, 14; IIIa ($R'' = CH_3$, $R''' = H$), 1 : 3, 250, 30 (20), 49,4, 4,2; IIIa ($R'' = R''' = CH_3$), 1 : 3, 250, 16 (10), 35,7, 2,3; IIIa ($R'' = C_6H_5$, $R''' = H$), 1 : 3, 275, 18 (4), 50, 7; IIIa ($R'' = CH_3CO$, $R''' = H$), 1 : 3, 230, 60 (25), 26,2, 76; IIIa ($R'' = C_6H_5CO$, $R''' = H$), 1 : 2, 230, 50 (45), 27,80. III обрабатывают р-ром H_2SO_4 в $(CH_3CO)_2O$ (аналогично синтезу IV), образующийся осадок $H_2NCONHSO_3H \cdot NH_2CONH_2$ (XII) отделяют, промывают безводн. эфиром и растворяют в 50 *мл* спирта; добавлением 300 *мл* безводн. эфира выделяют снова XII, выход 30%, т. пл. 123°. Обработкой спирт. р-ра XII водн. р-ром соответствующей гидроокиси получают IX, т. пл. 167—168°; $H_2NCONHSO_3Na$, выход 70%, т. разл. 220°, и $H_2NCONHSO_3K$, выход 75%, т. разл. 200°. К охлажд. смеси 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 моля H_2SO_4 прибавляют 1 моль VIII, р-р охлаждают до —20° и декантируют вязкое масло $CH_3NHCONHSO_3H \cdot NH_2CONHCH_3$, выход 80%, т. пл. 107—108° (из сп. + абс. эф.). Действием р-ра NH_4OH получают XI, выход 80%, т. пл. 139—140° (разл.). При нагревании XI (200—250°, 29—30 мин.) образуется лишь VII, выход 92—40%. Совместное нагревание XI с I дает следующие результаты (перечисляются отношение XI : I, т-ра р-ции в °С, время р-ции в мин., выходы X, VI и VII в %): 1 : 1, 200, 26, 34, следы, следы; 1 : 2, 230, 26, 85, следы, следы; 1 : 2, 250, 27, следы, 57, следы. О. Нефедов

54304. Синтез тиоколов, содержащих полярные связи. Ивакура, Хори, Судзуки, Вакасуги, Кобаяси (極性結合を含むチオコールの合成. 岩倉

義男，保里敏夫，鈴木邦勇，若杉敏久，小林源祐），工業化學誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 564—567 (японск.)

Приготовлены новые тиоколы, содержащие уретановые, мочевинные и амидные связи. Взаимодействием этиленхлоргидрина (I) или 4-хлорбутанола-1 с $OCN(CH_2)nNCO$ (**II**, $n = 3,4,6$ или 8) получены дихлориды: $Cl(CH_2)mOCONH(CH_2)nNHCOO(CH_2)mCl$ (**III**, $m = 2$ или 4; $n = 3,4,8$). Конденсацией **III** с Na_2S_4 приготовлены полиуретанотиоколы (ПО) $(—ROOCNHR'NHCOORS_4—)n$, где **а** $R = (CH_2)_2$, $R' = (CH_2)_4$; **б** $R = (CH_2)_2$, $R' = (CH_2)_8$; **в** $R = R' = (CH_2)_4$; **г** $R = (CH_2)_2$, $R' = (CH_2)_3$. В результате р-ции β-хлорэтиламина (**IV**) с **II** получены $ClCH_2CH_2NHCONH(CH_2)nCONHCH_2CH_2Cl$ (**V**); **V**, $n = 8$, приготовлен также с 60%-ным выходом действием спирт. HCl на $CH_2CH_2NCONH(CH_2)_8NHCONCH_2CH_2$. При конденсации **V** с Na_2SO_4 получены уредотиоколы $(—CH_2CH_2NHCONHRNHCONHCH_2CH_2S_4—)n$, где $R = (CH_2)_4$ и $(CH_2)_8$. Наконец, взаимодействием $ClCH_2COCl$ (**VI**) или $ClCH_2CH_2COCl$ с $H_2N(CH_2)nNH_2$ (**VII**, $n = 2,4,6$ синтезированы $Cl(CH_2)mCONH(CH_2)n$ $NHCO(CH_2)mCl$ (**VIII**). Действием Na_2S_4 на **VIII** ($m = 2$, $n = 6$) приготовлен полиамидотиокол $(—CH_2CH_2CONH(CH_2)_6NHCOCH_2CH_2S_4—)n$. При стоянии эфирного р-ра 3,2 *г* **I** и 2,8 *г* **II** ($n = 4$) образуется **III** ($m = 2$, $n = 4$), т. пл. 113—114° (из метанола); этот же продукт получен при кипячении смеси **I** и **II** ($n = 4$) в C_6H_6 в течение 6 час. 12 *г* 4-хлорбутанола-1 и 7*г* **II** ($n = 4$) кипятят в 12 *г* C_6H_6 2 часа, получают **III** ($m = n = 4$), выход 53%, т. пл. 89—90° (из бзл.). Аналогично получены: **III**, $n = 2$, $m = 3$, т. пл. 89,5—90,5° (из бзл.), и **III** ($m = 2$, $n = 8$), выход 90%, т. пл. 108—109° (из метанола); 24 *г* Na_2S кипятят с 9,6 *г* S в 200 *мл* воды до растворения, разбавляют 400 *мл* воды, вводят 15 *г* **III** ($m = 2$, $n = 4$), кипятят 10 час., получают полимер с выходом 62,2%, т. размягч. 103—105°. При ~20° с добавлением 40 *г* $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ и 20 *г* NaOH это же в-во получают с выходом 27%; при ведении р-ции в метаноле образуется полимер с выходом 41%. По первой из вышеописанных методик получены ПО **б**, выход 93%, т. размяг. 68—70°; **в**, т. размяг. 70°; **г**, выход 74%, т. размяг. 109—110°. Приведены данные по прочности на разрыв при 110° (50 *кг/см*²), по набуханию в лигроине, бензоле, толуоле, разб. NaOH (при ~ 20° за 50 час. очень малые значения от —0,08 до +0,64%) и графики прочности на разрыв — относительное удлинение. К 12 *г* хлоргидрата **IV**, 5,7 *г* **II** ($n = 4$) в 100 *мл* безводн. эфира за 2 часа добавляют в три приема 16,5 *г* Na_2CO_3, перемешивают еще 4 часа, фильтруют, уделяют эфир, растворяют в 200 *мл* кипящего метанола, получают **V** ($n = 4$), выход 41%, т. пл. 144—146° (из метанола); аналогично получают **V** ($n = 8$), выход 11,3%, т. пл. 147—148° (из метанола). Аналогично полиуретанотиоколам получены полиуреидотиоколы из **V** ($n = 4$), с т. размягч. 183° и т. разл. 224°, выход 50% (при ведении р-ции в метаноле); из **V** ($n = 8$), выход 50%, т. размягч. 173°, т. разл. 191°. Смесь **VI** и избытка **VII** ($n = 4$) перемешивают в $CHCl_3$ при обычной т-ре, получают **VIII** ($n = 4$, $m = 1$), выход 80,2%, т. пл. 134—135° (из воды); аналогично получены **VIII** (даны n, m, выход в %, т. в °C): $n = 6$, $m = 1$, 74,5, 132,5—133; $n = m = 2$, 80, 189,5—190 (из воды); $n = 4$, $m = 2$, 85, 163—164; $n = 6$, $m = 2$, 84; 149—150. Аналогично полиуретанотиоколам получены полиамидотиоколы: из **VIII** ($n = 4$, $m = 1$), т. размягч. 140—150°, т. разл. 200°; из **VIII** ($n = 6$, $m = 1$), т. размягч. 110°; из **VIII** ($n = m = 2$); т. размягч. 170—180°; из **VIII** ($n = 4$, $m = 2$), выход 90%, т. размягч. 180°; из **VIII** ($n = 6$, $m = 2$), выход 90%, т. размягч. 180°. Л. Яновская

54305. Бисцианганидины, обладающие антибактериальной активностью. Роз, Суэйн (Bisdiguanides having antibacterial activity. Rose F. L., Swain G.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4422—4425 (англ.)

В поисках соединений с антибактериальной активностью синтезирован ряд бисдигуанидов, которые были получены либо конденсацией 1 моля бисцианганидина $[NCNHC(=NH)NR]_2(CH_2)n$ (**I**) с 2 молями солянокислого амина или взаимодействием 2 молей N-арилцианганидина с 1 молем хлоргидрата алкилендиамина. Солянокислый 1,6-ди-(N⁵-*n*-хлорфенил-N'-дигуанидо)-гексан (**II**) получен кипячением (3 часа) смеси 0,12 моля 1,6-ди-(N³-циано-N'-гуанидино)-гексана (**III**), 0,12 моля n-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (**IV**) и 300 *мл* 2-этоксиэтанола (**V**), выход 90%, т. пл. 260—262° (разл.), основание, т. пл. 133,5—134° (из CH_3OH), диацетат, т. пл. 154—155° (из воды). **III** получен кипячением (8—16 час.) смеси 1 моля $(CH_2)_6(NH_2)_2 \cdot HCl$ и 2 молей $NaN(CN)_2$ в C_4H_9OH (0,01 моля). Аналогично **III** получены следующие **I** (приведены *n*, время р-ции в час, выход в %, т. пл., р-ритель перекристаллизации): 2, 12,57, 248—250°, вода; 16, 50—60, 206°, вода; 4, 18,74, 197—199°, вода; 5, 20,58, 169—171°, вода, 6, 8, 70—80, 202—203°, вода; 7, 16, 30—40, 144—146°, водн. сп.; 10, 16, следы, 184—186°, водн. **V**; 6, $R = C_4H_9$, 16,83, 186—187°, водн. сп.; $(CH_2)_3O(CH_2)_3$, 16, 56, 138—140, вода; n-$(CH_2)_3OC_6H_4O(CH_2)_3$, 15, 56, 204—206°, водн. **V**; $(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$, 16, применялся без очистки. **II** получен также кипячением (16 час.) 0,1 моля N³-*n*-хлорфенил-N'-цианогуанидина, 0,11 моля $(CH_2)_6(NH_2)_2 \cdot HCl$ и 50 *мл* нитробензола, выход 53%. Аналогично **II** синтезированы следующие *бис-n*-хлорфенилдигуанидины $[n$-$Cl_6H_4NHC(=NH)NHC=(NH)NH]_2(CH_2)n$ (даны *n*, время р-ции в час, выход в %, т. пл., р-ритель перекристаллизации): 2. 6, 26, 245—246°, вода; 3, 4,50, 224—226°, вода; 4, 3,59, 253—254°, вода; 5, 6, 58, 250°, вода; 7,1, 5,57, 253—254°, вода; 10, 6,60, 246—248°, водн. сп., $(CH_2)_3O(CH_2)_3$, 2,73, 236—238°, вода; $(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3$, 2,5, 50, 204—205°, водн. ацетон; n-$(CH_2)_3OC_6H_4O(CH_2)_3$, 9,35, 248—249°, водн. сп.; n-C_6H_4, —, 70, 253—254°, водн. сп.; n-$C_6H_4CH_2C_6H_4$, выход 50%. Из 0,01 моля *н*-$C_4H_9NH_2 \cdot HCl$ и 0,55 моля **III** (150—155°) получен 1,6-ди-(N⁵-*н*-бутил-N'-дигуанидо)-гексан, выход 59,6%, т. пл. 223—224°. Аналогично синтезированы 1,6-бисдигуанидогексаны $[RNHC(=NH)NHC(=NH)NH]_2(CH_2)_6$ (даны R, время р-ции в час., выход в %, т. пл., р-ритель кристаллизации): C_6H_5, 3, 74, 242—244°, вода; n-$C_6H_4CH_3$, 2, 90, 263—264°, водн. **V**; n-C_6H_4OH, 2,5, 40, 200—202°, C_2H_5OH—C_3H_7OH; n-$C_6H_4OCH_3$, 2,78, 238—240°, CH_3OH-сп.; n-$C_6H_4CO_2H$, 6, 42, 218—224°, вода; n-C_6H_4Cl, 3, 90, 260—262°, вода; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 9,68, 259—260°, **V**; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 8,34, 249—250°, водн. сп.; α-$C_{10}H_7$, 8,48, 257—258°, водн. CH_3COOH; β-$C_{10}H_7$, 3,74, 252—254, вода. Аналогично **II** приготовлены из 1,6-ди-(N⁵-циано-N³-гуанидино)-гексана и изопропиламина 1,6-ди-(N⁵-изопропил-N'-дигуанидо)-гексан, выход 50%; дихлоргидрат, т. пл. 256—257° (разл., из этилацетата (**VII**) + сп.). Из **III** и циклогексиламина получают 1,6-ди-(N⁵-циклогексил-N'-дигуанидо)-гексан, дихлоргидрат, т. пл. 234—236° (из сп.-**VII**). Дихлоргидрат 1,6-ди-(N⁵,N⁵-пентаметилен-N'-дигуанидо)-гексан образуется нагреванием (1,5 часа, 150°) 0,01 моля солянокислого пиперидина с 0,005 моля **III**, выход 45%, т. пл. 231° (из сп.-**VII**). Дихлоргидрат 1,6-ди-[N⁵-(6-метоксихинолин-8-ил)- N'-дигуанидо]- гексана получен кипячением (3 часа) 0,04 моля 8-амино-6-метоксихинолина, 0,02 моля **III** и 50 *мл* **V**, выход 45%, т. пл. 246—248° (из воды). Дисульфат 1,6-ди-[N⁵ (2-амино- 4,6-диметилпиримидин- 5-ил)- N'-дигуанидо]-гексана получен кипячением (68 час.) смеси 0,04 моля 2-амино-4,6-диметилпиримидина, 0,02 моля **III**, 50 *мл*

V и 8,5 *мл* 4,8 н. спирт HCl. Отогнан **V**, основание переведено в сульфат, т. пл. 220—225°. Кипячением (16 час.) 0,05 моля гексаметилендиизотиоцианата, 0,05 моля **IV** и 150 *мл* спирта приготовлен 1,6-ди-(N³-*n*-хлорфенил-N′-тиоуреидо)-гексан (**VIII**), выход 60%, т. пл. 171—172° (из сп.). Смесь спирт. NH_3 (5,6 н., 150 *мл*), 4,5 *г* HgO, 9,1 *г* **VIII** в 80 *мл* **V** оставлена на 40 час. при 30—35°, **V** отогнан, осаждено водой 2,6 *г* 1,6-ди-(N³-*n*-хлорфенил-N³-гуанидо)-гексана, т. пл. 160—161° (из водн. сп.). Л. Верещагин

54306. 2-феноксициклопропанкарбоновая кислота. Каноника, Фьекки (Sugli acidi 2-fenossiciclopropancarbossilici. Canonica Luigi, Fiecchi Alberto), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 8-9, 710—721 (итал.)

При действии диазоуксусного эфира (**I**) на фенилвиниловый эфир (**II**) в присутствии $CuSO_4$ образуется этиловый эфир 2-феноксициклопропанкарбоновой к-ты (**III**), гидролизом **III** получены два рацемата феноксициклопропанкарбоновой к-ты — с т. пл. 113° (из воды) (**IVa**) и с. пл. 136° (из гептана) (**IVб**). **IVa** и **IVб** разделены на оптич. антиподы кристаллизацией хининовых солей. **IVa** и **IVб** не изменяются при нагревании (2 часа при 150°). При восстановлении **IVa** и **IVб** происходит раскрытие циклопропанового ядра и гидрогенолиз феноксигруппы. Эти же превращения претерпевают **IVa** и **IVб** при нагревании с разб. H_2SO_4, причем **IVб** расщепляется быстрее. Все эти превращения подтверждают строение **IVa** и **IVб**. К 11,1 *г* **II** в 40 *мл* бензина добавляют 0,4 *г* $CuSO_4$ и при 90° за 2 часа 10,5 *г* **I** в 20 *мл* бензина; через 1 час фильтруют, выделяют 8,6 *г* **III**, т. кип. 85°—88°/1,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,5090. К 2,02 *г* **III** в 5 *мл* спирта добавляют 0,98 *мл* 33%-ного NaOH, кипятят 1 час и подкисляют, получают 0,97 *г* **IVa** (из воды), маточный р-р подщелачивают, упаривают и подкисляют, получают 0,3 *г* **IVб**. Восстановление **IVa** и **IVб** в эфире с 10%-ным Pd/C при 70° (здесь и далее при 760 *мм*) дает циклогексанол (**V**) и *н*-масляную к-ту. При гидрировании **IVa** и **IVб** на Pd/C при $\sim$20° получают фенол (**VI**) и γ-феноксимасляную к-ту (**VII**); гидрирование Na-соли **VII** в этих условиях приводит к **V**. 0,2 *г* **IVa**, 25 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 0,222 *г* 2,4-динитрофенилгидразина кипятят 18 час., получают 0,238 *г* 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) β-формилпропионовой к-ты, т. пл. 199—200° (из разб. CH_3OH); из маточного р-ра выделяют **VI** в виде *n*-окси-*n′*-нитроазобензола. Аналогично из 0,205 *г* **IVa** получают 0,11 *г* ДНФГ димера β-формилпропионовой к-ты, т. пл. 245—246° (разл., из CH_3COOH). В аналогичных условиях за 2 часа **IVб** дает **VII**. Из **IVa** в ацетоне получены хининовые соли с $[\alpha]^{18}D$ −102° (*c* 5,3; в сп.) и $[\alpha]^{18}D$ −96° (*c* 5,3; в сп.), действием HCl (к-ты) выделяют соответственно (+)-**IVa**, $[\alpha]^{18}D$ +3,3° (*c* 5; в сп.), т. пл. 110,5—111,5°, и (−)-**IVa**, $[\alpha]^{18}D$ −1,8° (*c* 5; в сп.), т. пл. 111,5—112,5°. **IVб** разделена через хининовые соли в метилэтилкетоне на (+)-**IVб** с $[\alpha]^{18}D$ +4,7° (*c* 3,8; в хлф.-сп., 1 : 1), и (−)-**IVб**, $[\alpha]^{18}D$ −3,2° (*c* 3; в хлф.-сп., 1 : 1). Приведены R_f и УФ-спектры **IVa** и **IVб**. Э. Будовский

54307. Получение гидроперекиси 1-изопропилциклопентена-1 и гидроперекиси 1-пропилциклопентена-1. Беляев В. Ф., Ковалев Л. В., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1956, вып. 29, 266—276

Изучены условия автоокисления 1-изопропилциклопентена-1 (**I**) и 1-пропилциклопентена-1 (**II**) чистым сухим O_2 при 40 и 60° без инициаторов, а также в присутствии стеаратов, ацетатов и формиатов Co и Mn. Установлено, что формиаты Co и Mn и $(CH_3COO)_2Mn$ мало влияют на скорость окисления **I** и **II**; при 60° окисление легко идет без инициаторов. Продуктами окисления **I** (9 час., поглотилось 45,6% O_2) и **II** (36 час., поглотилось 62% O_2) при 60° являются соответственно 1-изопропилциклопентен-1-гидроперекись-5 (**III**) (т. кип. 59—60°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_4^{20} 1,0090) и 1-пропилциклопентен-1-гидроперекись-5 (**IV**) (т. кип. 57—57,5°/0,18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4765, d_4^{20} 1,0048). Строение **III** доказано превращением ее при 120° в 1-изопропилциклопентен-1-он-5; семикарбазон, т. пл. 203,5° (разл.; из CH_3OH). Разложение **IV** при 120—130° приводит к 1-пропилциклопентен-1-ону-5; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 92—92,5° (из сп.). С. Поддубная

54308. Синтез метилциклопентадиена каталитической дегидроциклизацией 3-метилпентадиена-1,3. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И., Егоров В. П. (Synthèse catalytique du méthylcyclopentadiène par déshydrocyclisation du méthyl-3 pentadiène-1,3. Chouikin N. I., Narychkina T. I., Egorov Y. P.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 406—408 (франц.)

1-метилциклопентадиен-1,4 (**I**) получен каталитич. дегидроциклизацией 3-метилпентадиена-1,3 (**II**) над катализатором из 12% Cr_2O_3, 2% K_2O и 86% Al_2O_3 при 600° (скорость пропускания 1 *л/час*), выход 48,6%. После 3 опытов (по 36,5 *г* **II**) катализатор регенерируют, нагревая при 600° 4 часа в токе воздуха. Содержание **I** определяют колориметрич. методом (смесь **I**, $CHCl_3$, CH_3COOH и H_2SO_4 окрашена в красно-фиолетовый цвет). Заведомый образец **I** (т. кип. 73°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4509, d_4^{20} 0,8192) синтезирован путем пиролиза диацетата 1-метилциклопентандиола-1,2. Приведены спектры комб. расс. **I** и **II** и УФ-спектр **I**. С. Поддубная

54309. 6-метилфульвен. Тьек, Виман (Le méthyl-6 fulvène. Thiec Jeanne, Wiemann Joseph), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 366—368 (франц.)

6-метилфульвен (**I**) (т. кип. 32—32,5°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,526, d_0^{18} 0,865) синтезирован конденсацией циклопентадиена с CH_3CHO в водн. спирте в присутствии спирт. р-ра K_2CO_3 или анионообменной смолы. Кроме **I**, образуется в-во с т. кип. 47°/0,2 *мм* (**II**) и в-во с т. кип. 78—80°/0,2 *мм* (**III**). **I** полимеризуется медленнее, чем фульвен (**IV**), при действии Br_2 в CCl_4 при 0° образует 1-этилиден-2,3,4,5-тетрабромциклопентан (**V**), т. пл. 69° (из петр. эф.); при нагревании (на водяной бане) с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты **I** дает диметиловый эфир 7-этилиденбицикло-[1,2,2]-гептадиен-2,5-дикарбоновой-2,3 к-ты (**VI**), т. кип. 114—115°/1 *мм*, $n^{16}D$ 1,5096. Приведены УФ-спектры **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, полимера **I** и диметилфульвена. С. Поддубная

54310. Химия полигалоидных производных циклопентадиена и родственных соединений. Сообщение IV. Термический распад и окисление аддукта $C_{10}H_6Cl_6$. Римшнейдер (Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. IV. Mitteilung: Thermische Spaltung und Oxydation des Adduktes $C_{10}H_6Cl_6$. Riemschneider Randolph), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2697—2701 (нем.)

Доказано, что аддукт гексахлорциклопентадиена (**I**) с циклопентадиеном (**II**) является 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-метилен-4,7,8,9-тетрагидроинденом (**III**) (возможно смесью изомеров с *эндо-* и *экзо*-конфигурацией циклопентенового кольца), который при 280—320° в атмосфере N_2 присоединяет еще одну молекулу **I** и переходит в в-во состава $C_{15}H_6Cl_{12}$ (**IV**), т. пл. 306°. Кипячение **III** с конц. HNO_3 (48 час.) или с конц. HNO_3 и H_2SO_4 (32 часа) приводит к окислению циклопентенового кольца и образованию дикарбоновой к-ты состава $C_{10}H_6O_4Cl_6$ (т. пл. 200° (из воды); моноэтиловый эфир, т. пл. 125° (из петр. эф.-бзл.); диметиловый эфир, т. пл. 78°) и дикарбоновой к-ты состава $C_9H_4O_4Cl_6$, т. пл. 232° (из петр. эф.-бзл., 13 : 1); моноэтиловый эфир, т. пл. 142° (из петр. эф.); диметиловый эфир,

т. пл. 142° (из петр. эф.). IV при длительном кипячении с конц. HNO_3 не изменяется. По мнению авторов, строение аддуктов II с дифтортетрахлорциклопентадиеном и тетрафтордихлорциклопентадиеном аналогично III. Сообщение III см. Z. Naturforsch., 1951, 6в, 395. С. Кустова

54311. Влияние органических перекисей на хлорирование бензола. Варфоломеева Е. К., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 1, 54—58

Исследовалось влияние органич. перекисей в кол-ве 0,5% на выход гексахлорана (I) и γ-изомера (γ-I) при хлорировании C_6H_6 Cl_2 (скорость пропускания 60 *л/час*) в жидкой фазе при 52° с одновременным облучением электрич. лампой в 500 *вт*. Хлорирование заканчивалось, когда уд. вес р-ра становился 1,1. Во всех случаях наблюдалось увеличение выхода I и повышенное содержание γ-I. По активности изученные перекиси располагаются в ряд: гидроперекись декалина > > гидроперекись тетралина > гидроперекись изопропилбензола > гидроперекись этилбензола. Продукт получается бесцветным и обладает более слабым запахом, чем продукт без применения перекисей. Определение γ-I производилось «методом дифференцированного щел. разложения», основанном на различной скорости омыления изомеров гексахлорана щелочью в спирте при 0°, и вычислялось по ф-ле % γ-I = 8 (а — б) — 8,2, где а — % хлора, отщепившегося за 50 мин. омыления; б — % хлора, отщепившегося за 15 мин. омыления. Проведение темновой р-ции с изученными перекисями по описанному методу (РЖХим, 1955, 1129) не дало положительных результатов. Л. Хейфиц

54312. Превращение циклогексанона в 1,1-дизамещенные циклогексаны. Паркер, Рафейел (The conversion of cyclohexanone into 1:1-disubstituted cyclohexanes. Parker W., Raphael R. A.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1723—1727 (англ.)

Описано превращение циклогексанона (I) в 1,1-диметилциклогексан (II), 1-метил-1-винилциклогексан (III), 1-формил-1-метилциклогексан (IV) и 1-карбокси-1-метилциклогексан (V). Для синтеза II этиловый эфир α-цианоциклогексилиденуксусной к-ты (VI) переводят в этиловый эфир α-циано-1-метилциклогексилуксусной к-ты (VII), который после омыления и декарбоксилирования дает 1-метилциклогексилуксусную к-ту (VIII); Ag-соль VIII при действии Br_2 и последующей обработке Zn в CH_3COOH превращается в II. III получают восстановлением метилового эфира VIII (IX) (т. кип. 40°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4524) $LiAlH_4$ в 1-(2′-оксиэтил)-1-метилциклогексан (выход 83%, т. кип. 59°/0,3 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4692; 3,5-динитробензоат, т. пл. 95° (из сп.), который при нагревании с H_3BO_3 до 360° дает III, выход 62%, т. кип. 80°/95 *мм*, $n^{21}D$ 1,4570. 1-метилциклогексилглицин (X), полученный расщеплением по Гофману моноамида 1-метилциклогексилмалоновой к-ты (XI), при действии NaClO дает IV, который с 45%-ным выходом синтезирован также из 1-метилциклогексилмалоновой к-ты (XII) превращением в дигидразид XII (выход 50%, т. пл. 161—162° (из сп.), расщеплением по Курциусу и последующим гидролизом образующегося диуретана. Взаимодействие динитрила циклогексилиденмалоновой к-ты с CH_3MgJ приводит к динитрилу XII (выход 60%, т. кип. 66°/0,1 *мм*, $n^{16}D$ 1,4715), омыленному в диамид X (выход 50%, т. пл. 264—265° (из сп.), при попытке расщепления которого по Гофману р-ция происходила лишь по одной $CONH_2$-группе и в качестве главного продукта получен гидантоин X, т. пл. 228—230° (из сп.); строение последнего доказано омылением $Ba(OH)_2$ при 200° (в автоклаве) в X. V получают расщеплением IX по Барбье — Виланду, либо превращением VI по описанному методу (Lapworth, McRae, J. Chem. Soc., 1922, 121, 2754) в метиловый эфир 1-метоксикарбонилциклогексилуксусной к-ты (т. кип. 78°/0,5 *мм*, $n^{19}D$ 1,4621), при 3-час. кипячении с ~0,9 н. р-ром KOH в CH_3OH, давший 1-метоксикарбонилциклогексилуксусную к-ту (XIII), выход 75%, т. пл. 64—65° (из CH_3OH); обработка Ag-соли XIII Br_2 приводит к метиловому эфиру 1-бромметилциклогексанкарбоновой к-ты, выход 60%, т. кип. 130°/35 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,4845, при 5-час. кипячении которого с Zn-пылью в CH_3COOH образуется метиловый эфир V (выход 51%, т. кип. 70°/35 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4450); 3-час. кипячение последнего с метанольным р-ром KOH приводит к V, выход 68%, т. кип. 234°, т. пл. 38°; амид, т. пл. 68° (из этилацетата). В случае несимметричного исходного кетона (вместо I) оба метода синтеза V должны были бы привести к эпимерным к-там. К р-ру CH_3MgJ (из 29,2 *г* Mg и 169 *г* CH_3J) в 300 *мл* эфира прибавляют р-р 193 *г* VI в 300 *мл* эфира, после отгонки р-рителя обрабатывают конц. водн. р-ром NaCN, прибавляют спирт до растворения и выдерживают ~12 час., выход VII 67%, т. кип. 92°/0,4 *мм*, $n^{18}D$ 1,4670. Смесь 50 *г* VII, 80 *г* KOH, 80 *мл* воды и 300 *мл* $(CH_2OH)_2$ кипятят 10—15 час., получают XII (выход 50%, т. пл. 194—195° (разл.; из этилацетата); диметиловый эфир, т. кип. 78°/0,35 *мм*, $n^{21}D$ 1,4638) и VIII, выход 11,3 *г*, т. кип. 145°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,4720. XII нагревают при 200° и получают VIII, общий выход 72%. К кипящей суспензии 5 *г* Ag-соли VIII и 3,04 *г* CH_3COOAg в 250 *мл* C_2H_5Br в токе N_2 прибавляют 5,95 *г* Br_2 и кипятят 1 час, выход 1-бромметил-1-метилциклогексана (XIV) 94%, т. кип. 79°/26 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,4960. Смесь 2 *г* XIV, 40 *мл* CH_3COOH и 2 *г* Zn-пыли кипятят 7 час., выход II 58%, т. кип. 119—121°, $n^{21,5}D$ 1,4240. Смесь 5 *г* VII, 50 *мл* конц. HCl и 30 *мл* CH_3COOH кипятят 18 час., получают α-циано-1-метилциклогексилуксусную к-ту, выход 74%, т. кип. 136—140°/0,15 *мм*, т. пл. 75—77° (из петр. эф.). 10 *г* VII кипятят 9 час. с р-ром 16 *г* KOH в 32 *мл* воды, получают XI, выход 50%, т. пл. 151—153° (разл.; из воды). Р-р 2,5 *г* XI в 25 *мл* горячего спирта прибавляют к р-ру 23,8 *г* $Ba(OH)_2$ в 1,5 *л* воды, нагревают 1 час при 100° с 0,75 *мл* Br_2, насыщают CO_2, прибавляют 7,25 *г* $(NH_4)_2CO_3$, нагревают до кипения и получают X, выход 85%, т. пл. 205—207° (разл.; из воды). Р-р 1 *г* X в 60 *мл* 0,1 н. NaOH кипятят 1 час с 5,2 *мл* 1 *М* NaClO и 50 *мл* эфира, выход IV 33%, т. кип. 120°/546 *мм*, $n^{21}D$ 1,4490; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154—155° (из сп.). Эфир. р-р C_6H_5MgBr (из 4,4 *г* Mg и 38,2 *г* C_6H_5Br) кипятят 2,5 часа с эфир. р-ром 14 *г* IX, продукт р-ции нагревают 30 мин. при 200° и получают 1-(2,2-дифенилвинил)-1-метилциклогексан, выход 70%, т. кип. 148°/0,5 *мм*, $n^{17}D$ 1,5861, который при окислении CrO_3 в р-ре CH_3COOH при 60—70° дает V, выход 47%. Приведен ИК-спектр III. В. А.

54313. Получение циклогексаноноксима фотохимической реакцией циклогексана с хлористым нитрозилом и другими нитрозирующими веществами. Мартелло, Леметре, Капрара, Джолитти (Cicloesanonossima per reazione fotochimica del cicloesano con cloruro di nitrosile e altri porodotti nitrosilanti. Martello Vittorio, Lemetre Giocomo, Caprara Giuseppe, Giolitti Ugo), Chimica e industria, 1956, 38, № 11, 932—937 (итал.)

С целью разработки промышленного процесса изучена фотохим. р-ция образования циклогексаноноксима (I) из циклогексана (II) при действии NOCl, бутилнитрита, $NaNO_2$ — HCl (к-та) от −30° до +30° при освещении УФ-светом без добавок или в присутствии H_2SO_4, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ или J_2. Наилучшие результаты получены при использовании NOCl (максим.

выход **I** 50—60%). Введение HCl (газ или конц. к-та) благоприятно влияет на скорость р-ции и на выход **I**, оптим. т-ра —10° +5°, ниже этого интервала р-ция идет слишком медленно, выше преобладают р-ции хлорирования и окисления. NO-радикал является ингибитором р-ции, так как сильно поглощает в области 5000 Å и выше; $FeCl_3$, P и J_2 также задерживают р-цию. Наряду с **I** всегда образуются продукты хлорирования **II**, главным образом монохлорциклогексан. Л. Яновская

54314. **Исследования в алициклическом ряду. Сообщение 41. Сравнительная реакционная способность 2- и 4-циклопентилзамещенных циклогексанонов и циклогексиламинов.** Муссерон, Муссерон-Кане (Recherches dans la série alicyclique. 41-e mémoire. Réactivité comparée des cyclohexanones et cyclohexylamines-2 et 4 cyclopentyl substitutées. Mousseron Max, Mousseron-Canet Magdeleine), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1220—1227 (франц.)

Изучена сравнительная реакционная способность 2- и 4-циклопентилзамещ. циклогексанонов и циклогексиламинов. Конденсацией циклопентадиена (**I**) с фенолом (**II**) получена смесь *о*-(**III**) и *п*-(**IV**)-циклопентен-2-илфенолов. Гидрирование **IV** привело к смеси *цис*- и *транс*-4-циклопентилциклогексанолов (**V**, смесь). Окисление **V** дало 4-циклопентилциклогексанон (**VI**), а дегидратация 4-циклопентилциклогексен (**VII**). При действии на **VII** N-бромсукцинимида (**VIII**) получен 6-бром-4-циклопентилциклогексен (**IX**), обработка его CH_3COOAg привела к ацетату 4-циклопентилциклогексенола-6 (**X**), гидрированием которого получен ацетат 3-циклопентилциклогексанола (**XI**). Омылением **XI** приготовлен 3-циклопентилциклогексанол (**XII**), который при окислении дал 3-циклопентилциклогексанон (**XIII**), содержащий небольшое кол-во 2-циклопентилциклогексанона (**XIV**). Омыление **X** привело к 4-циклопентилциклогексенолу-6 (**XV**). Окислением **XV** получен 4-циклопентилциклогексенон-6 (**XVI**). При окислении **VII** получен *транс*-4-циклопентилциклогександиол-1,2 (**XVII**), который дегидрируется 10%-ной H_2SO_4 с сужением цикла, образуя 3-циклопентилциклопентилальдегид (**XVIII**). Полученный из **VI** 1-метил-4-циклопентилциклогексанол (**XIX**) дегидратирован в 1-метил-4-циклопентилциклогексен (**XX**), который при окислении образовал *транс*-1-метил-4-циклопентилциклогександиол-1,2 (**XXI**), превратившийся в 1-метил-4-циклопентилциклогексанон-2 (**XXII**) при обработке H_2SO_4. При хлорировании **VI** получен 2-хлор-4-циклопентилциклогексанон (**XXIII**), который при действии CH_3ONa претерпевал р-цию сужения цикла и образовывал 3-циклопентилциклопентанкарбоновую к-ту (**XXIV**). Обработка **VI** CH_2N_2 привела к 4-циклопентилциклогептанону (**XXV**). Аналогичная обработка 4-циклогексилциклогексанона (**XXVI**) также привела к продукту расширения кольца — 4-циклогексилциклогептанону (**XXVII**). Эти результаты (как и р-ция сужения цикла в **XXIII**) свидетельствуют о нормальной реакционноспособности карбонила в **VI**. Каталитич. аминирование **VI** (и гидрирование смеси его оксимов) дало два стереоизомерных 4-циклопентилциклогексиламина (**XXVIII**, смесь), при действии формалина и HCOOH образовавших изомерные N,N-диметил-4-циклопентилциклогексиламины (**XXIX**, смесь). Дезаминирование **XXVIII** HNO_2 происходит с 80%-ным замещением и 20%-ным элиминированием. Изомеру **XXVIII** (бензоильное производное, т. пл. 198°), реагирующему с образованием изомера **V** (*п*-нитробензоат, т. пл. 105°), авторы по аналогии с поведением замещ. циклогексановых производных (РЖХим, 1953, 1646) приписали *транс*-структуру также, как и этому изомеру **V**. Гидрирование **III** привело к смеси 2-циклопентилциклогексанолов (**XXX**, смесь), окисленной затем в 2-циклопентилциклогексанон (**XXXI**), который был получен также конденсацией циклогексанона (**XXXII**) с 2-хлорциклопентеном (**XXXIII**) с образованием 2-циклопентен-2-ил циклогексанона (**XXXIV**) и последующим гидрированием. Действие HClO на **XXXI** дало смесь 6-хлор-2-циклопентилциклогексанона (**XXXV**) и 2-хлор-2-циклопентилциклогексанона (**XXXVI**), из которой обработкой CH_3ONa получены 2-циклопентилциклогексен-2-он (**XXXVII**) и 2-циклопентилциклогексен-5-он (**XXXVIII**); их строение подтверждено УФ-спектрами. Одновременно выделено небольшое кол-во 2-циклопентилциклопентанкарбоновой к-ты (**XXXIX**), образовавшейся путем присоединения остатка CH_3O^- к карбонилу (Mousseron и др., Bull. Soc. chim. France, 1952, 762), что указывает на пониженную реакционноспособность CO-группы в р-ции дегидрохлорирования. Хлорпроизводное, полученное из 2-циклогексилциклогексанона (**XL**), реагирует с CH_3ONa аналогично по механизму E_2, образуя 2-циклогексилциклогексен-2-он (**XLI**). Каталитич. аминирование **XXXI** дало два стереоизомерных 2-циклопентилциклогексиламина (**XLII**, смесь). Дезаминирование их хлоргидратов HNO_2 приводило лишь к р-ции элиминирования с образованием смеси 1-циклопентилциклогексена-1 (**XLIII**) и 1-циклопентилциклогексена-2 (**XLIV**). Строение **XLIII** доказано тем, что он (в отличие от **XLIV**) образует нитрозохлорид, а при окислении HCOOOH дает диол, дегидратирующийся 10%-ной H_2SO_4 в **XXXI**. Строение **XLIV** подтверждено окислением HCOOOH в устойчивый в кислой среде 1-циклопентилциклогександиол-1,3 (**XLV**), получающийся также из **XLIV**, приготовленного пиролизом ацетата *цис*-**XXX**. Результаты дезаминирования, также как и неспособность **XXXI** к р-ции расширения цикла при действии CH_2N_2, указывают на низкую реакционноспособность CO-группы в **XXXI**, что, по мнению авторов, объясняется пространственными затруднениями. К смеси 160 *г* **II**, 150 *мл* абс. C_6H_6, 50 *г* 85%-ной H_3PO_4 и 10 *г* P_2O_5 при 30—35° прибавляют р-р 60 *г* **I** в 100 *мл* C_6H_6 и 5 *г* P_2O_5, перемешивают 16 час., нейтрализуют 40 *г* Na_2CO_3 и получают **III**, выход 25 *г*, т. кип. 85—90°/3 *мм*, и **IV**, выход 70 *г*, т. кип. 104—108°/3 *мм*. Р-р 26 *г* **IV** в 80 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni-катализатором (К) при 200° и 200 *ат* H_2 и получают **V** (т. кип. 98—102°/0,1 *мм*), которую разделяют через *п*-нитробензоаты на *транс*-**V**, выход 90%, т. пл. 80°; *п*-нитробензоат, т. пл. 100—102° (из бал.-сп.), и *цис*-**V**; *п*-нитробензоат, т. пл. 90—95° (из сп.). При гидрировании **IV** над Pt (из PtO_2) получают смесь 60% *цис*-**V** и 40% *транс*-**V**. Окислением 2 *г* **V** $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 (2 часа, 60°) получают **VI**, т. кип. 90°/0,1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 141—142° (из этилацетата-сп.). 48 *г* **V** перегоняют над $KHSO_4$ и получают **VII**, т. кип. 98°/20 *мм*. Кипячением 30 мин. 10 *г* **VII** в 60 *мл* CCl_4 с 10 *г* **VIII** получают **IX**, выход 8 *г*, т. кип. 100—110°/0,1 *мм*. Нагреванием (2 часа, 100°) 8 *г* **IX** с 20 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* CH_3COOAg получают **X**, выход 5 *г*, т. кип. 110°/0,1 *мм*. Р-р 2 *г* **X** в спирте гидрируют над К при 70 *ат* H_2 и получают **XI**, т. кип. 110°/0,1 *мм*. Омыляют **XI** спирт. р-ром K_2CO_3 и получают **XII**, т. кип. 98—100°/0,1 *мм*. **XII** обрабатывают хромовой смесью, как указано выше, и получают **XIII**, т. кип. 92°/0,1 *мм*, из которого выделяют ДНФ **XIII**, т. пл. 170—172° (из бал.-сп.), и ДНФ **XIV** (получившегося за счет примеси изомера бромирования), т. пл. 158° (из этилацетата). 2 *г* **X** омыляют спирт. р-ром K_2CO_3 и получают **XV** (выход 1,5 *г*, т. кип. 97—98°/0,1 *мм*), который окисляют хромовой смесью в **XVI**; ДФГ,

т. пл. 102—103° (из бзл.-сп.). Окислением 12 *г* **VII** 48 *г* 98%-ной НСООН и H_2O_2 (2 часа, 50°) получают **XVII**, т. кип. 140—145°/0,1 *мм*, т. пл. 100—101° (из CCl_4-петр. эф.). 9 *г* **XVII** и 100 *мл* 2 н. H_2SO_4 кипятят 2 часа и получают **XVIII**, выход 2 *г*, т. кип. 88—90°/0,5 *мм*; ДНФ хроматографированием на Al_2O_3 разделяют на два стереоизомера, т. пл. 175° (из этилацетата-сп.) и т. пл. 120° (из бзл.-сп.). К CH_3MgBr прибавляют р-р 30 *г* **VI** в 150 *мл* эфира, кипятят 30 мин. и получают **XIX**, выход 27 *г*, т. кип. 100—106°/0,1 *мм*, т. пл. 65° (из CCl_4). 24 *г* **XIX** перегоняют при 200° над 24 *г* $KHSO_4$ и получают **XX**, выход 18 *г*, т. кип. 65—70°/0,1 *мм*. Окислением 9 *г* **XX**, 40 *г* НСООН и 15 *г* H_2O_2 (2 часа, 40—50°) получают **XXI** (9 *г*), кипятят 2 часа с 100 *мл* 2 н. H_2SO_4 и получают **XXII**, выход 5 *г*, т. кип. 90°/0,1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 148—149° (из этилацетата-сп.). Хлорируют **VI** и получают **XXIII** (т. кип. 115—120°/0,1 *мм*), 5 *г* которого прибавляют к 2 *г* CH_3ONa и получают **XXIV**, т. кип. 120°/0,1 *мм*; S-бензоилтиурониевая соль, т. пл. 144—145° (из сп.-воды); анилид, т. пл. 94—95° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 30 *г* **VI** в 25 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 0,1 *г* K_2CO_3, затем по каплям (при 25°) 20 *мл* нитрозометилуретана и после фильтрования получают **XXV**, выход 13 *г*, т. кип. 98—102°/0,1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 137—138° (из этилацетата). Аналогично из **XXVI** получают **XXVII**, т. кип. 110°/0,5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 140° (из этилацетата-сп.). Смесь 7,5 *г* **VI**, 30 *мл* насыщ. р-ра сухого NH_3-газа в CH_3OH и К нагревают 1 час в автоклаве (180°, 125 *ат*) и получают **XXVIII**, т. кип. 90°/0,1 *мм*; дает два ДНФГ, с т. пл. 198—199° (из бзл.-сп.). (90%) и с т. пл. 122—123° (из бзл.). Из 10 *г* **VI** и 15 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 15 *г* CH_3COOH (2 часа, 100°) получают смесь оксимов **VI** (т. пл. 90°), р-р 6 *г* которой в 50 *мл* спирте гидрируют над К (100°, 80 *ат*) и получают 3,2 *г* **XXVIII**. Смесь 3,3 *г* **XXVIII**, 6,5 *мл* 35%-ного формалина и 3,5 *г* 98%-ной НСООН нагревают 2,5 часа при 100° и получают **XXIX** (т. кип. 94°/0,1 *мм*), дающую 90% пикрата с т. пл. 180° (из бзл.) и 10% пикрата с т. пл. 144° (из сп.). К 7 *г* **XXVIII**, подкисленной 20%-ной HCl, прибавляют 10 *г* $NaNO_2$, нагревают 1 час при 70° и получают *цис*-**V** (выход 1 *г*, т. кип. 60—65°/0,1 *мм*) и *транс*-**V** (выход 2 *г*, т. кип. 99—100°/0,1 *мм*); из маточного р-ра 2 *г* хлоргидрата *транс*-**XXVIII**, т. пл. 200°. Гидрируют **III** над К (аналогично **IV**) и получают **XXX**, т. кип. 95°/0,1 *мм*. Окислением 26 *г* **XXX** $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 (1 час, 55°) получают **XXXI**, т. кип. 90—92°/0,1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 157° (из этилацетата). К смеси 16 *г* $NaNH_2$ и 300 *мл* сухого эфира прибавляют р-р 40 *г* **XXXII** в 150 *мл* эфира (4 часа при 20°, затем 1 час при 100°), охлаждают до 25° и за 30 мин. прибавляют р-р 40 *г* **XXXIII** в 40 *мл* эфира; смесь кипятят 2 часа, разлагают NH_4OH и получают **XXXIV**, выход 40 *г*, т. кип. 126—129°/18 *мм*, 90—100°/0,1 *мм*. Р-р **XXIV** в спирте гидрируют над К и получают **XXXI**. 15 *г* **XXXI** обрабатывают при 40° 100 *мл* водн. р-ра, содержащего 3,55 *г* Cl_2 и 1,5 *мл* HCl, и получают смесь **XXXV** и **XXXVI** (выход 3 *г*, т. кип. 105—110°/0,1 *мм*), 2,3 *г* которой прибавляют к р-ру CH_3ONa (из 0,6 *г* Na и 20 *мл* CH_3OH), выдерживают ~ 12 час., разбавляют водой и получают смесь (т. кип. 80—90°/0,1 *мм*) **XXXVII**, ДНФГ, т. пл. 139° (и **XXXVIII**) ДНФГ, т. пл. 169°. Из кислых продуктов р-ции выделяют 0,3 *г* **XXXIX**, т. кип. 135°/0,1 *мм*; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 147° (из сп.-воды). Пропусканием Cl_2 в смесь 15 *г* **XL**, 5,5 *г* $CaCO_3$ и 30 *мл* воды получают хлорпроизводное **XL** (т. кип. 110—115°/0,1 *мм*), 5,5 *г* которого прибавляют к р-ру 2 *г* Na в 35 *мл* CH_3OH, выдерживают ~ 12 час. и получают **XLI**, т. кип. 100—104°/0,5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 162—163°. Смесь 10 *г* **XXX**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *г* CH_3ONa, кипятят 2 часа и получают смесь ацетатов **XXX** (т. кип. 115—118°/0,1 *мм*), 10 *г* которой пиролизуют при 550° и получают смесь **XLIII** и **XLIV**, т. кип. 65—70°/0,5 *мм*. Из 1 *г* этой смеси получают 600 *мг* нитрозохлорида **XLIII**, т. пл. 114—115° (из петр. эф.). Из 3 *г* смеси **XLIII** и **XLIV** аналогичной обработкой H_2O_2 и НСООН, а затем кипячением с 2 н. H_2SO_4 и перегонкой получают в дистиллате **XXXI**, а в остатке — 2 *г* **XLV**, т. пл. 131° (из CCl_4). Аминируют **XXXI** аналогично **VI** и получают **XLII** (т. кип. 90°/0,5 *мм*), хлоргидрат которой разделяют кристаллизацией из воды; хлоргидрат с т. пл. 201° (65%); бензоильное производное, т. пл. 117° (из бзл.-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 160° (35%); бензоильное производное, т. пл. 167° (из бзл.). Кипятят 7,6 *г* хлоргидрата **XLII** (т. пл. 201°) в 100 *мл* воды с 1 *мл* конц. HCl и насыщ. р-ром $NaNO_2$ и получают смесь **XLIII** и **XLIV**, т. кип. 100°/18 *мм*. К смеси 35 *г* **XXXI** 35 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ и 200 *мл* C_6H_6 за 1 час при 20° прибавляют 10 *г* $NaNH_2$, через 4 часа разлагают льдом и получают соответствующий глицидный эфир (выход 25 *г*, т. кип. 112—130°/0,2 *мм*), 12 *г* которого перемешивают 15 час. при 50° с р-ром 5 *г* NaOH в 10 *мл* воды, подкисляют и получают 2-циклопентилциклопентилальдегид, т. кип. 85—90°/0,07 *мм*; ДНФГ, т. пл. 127—128° (из бзл.-сп.). Аналогично получают 4-циклопентилциклопентилальдегид, т. кип. 110°/0,1 *мм*; глицидный эфир, т. кип. 120—140°/0,1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 195° (из бзл.-сп.). Р-р 30 *г* ментена в 60 *мл* $CHCl_3$ нагревают 2 часа при 40° с 11 *г* триоксиметилена (**XLVI**) и 3 *г* $SnCl_4$, выливают на лед и получают 1-метилол-6-метил-3-изопропилциклогексен-6 (**XLVII**), выход 10 *г*, т. кип. 120°/20 *мм*. Смесь 5 *г* **XLVII**, 120 *мл* толуола, 50 *г* **XXXII** и 8 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ кипятят 10 час., прибавляют разб. HCl и получают 6-метил-3-изопропилциклогексен-6-илальдегид, т. кип. 100—110°/2 *мм*; ДНФГ, т. пл. 147° (из сп.-этилацетата). Р-р 20 *г* 1-метилциклогексена в 60 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 11 *г* **XLVI** и 3 *г* $SnCl_4$ и получают 1-метилол-6-метилциклогексен-6 (10 *г*), к 5 *г* которого прибавляют 2,5 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$, нагревают в вакууме при 80—95°, прибавляют 6 *г* анисового альдегида и отгоняют 6-метилциклогексен-6-илальдегид, выход 3 *г*, т. кип. 95°/18 *мм*; ДНФГ, т. пл. 185° (из этилацетата сп.). Сообщение 40 см. РЖХим, 1955, 51848. В. Андреев

54315. О некоторых аммиакатах перекисей α,β-ненасыщенных циклогексенонов. Трейбс, Зегель (Über einige Peroxydammoniakate von α,β-ungesättigten Cyclohexenonen. Treibs Wilhelm, Segel Karl-Heinz), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 99—102 (нем.)

Взаимодействием (20 мин. при —10—0°) 1-метилциклогексен-1-она-3 (**I**) с $C_3H_7NH_2$ и 30%-ной H_2O_2 в р-ре CH_3OH получен аммиакат перекиси (АП) **I** состава $C_3H_7NH_2 \cdot \mathbf{I} \cdot O_2$. В аналогичных условиях 1,3-диметилциклогексен-3-он-5 (**II**) и CH_3NH_2, **II** и циклогексиламин, 1-этил-3-метилциклогексен-3-он-5 (**III**) и *н*-$C_4H_9NH_2$, 1-изопропил-3-метилциклогексен-3-он-5 (**IV**) и CH_3NH_2, **IV** и $(C_2H_5)_2NH$, 1-изобутил-3-метилциклогексен-3-он-5 (**V**) и *н*-$C_3H_7NH_2$ дают АП соответствующих кетонов. АП в присутствии щелочей реагируют со вторым молем циклогексенона и дают 2 моля окиси последних. Установлено, что т-ры плавления АП **III** с CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, *н*-$C_3H_7NH_2$, *н*-$C_4H_9NH_2$ и $C_6H_5CH_2NH_2$ (соответственно 81—82, 99—101, 90—91, 71 и 64—65°), а также т-ры разложения АП **I** — **IV** с $C_2H_5NH_2$ (соответственно 59, 76, 81—82, 102—104, 79—81, 95—96°) возрастают до определенного предела с увеличением мол. веса амина или кетона и затем снова снижаются. По мнению авторов, образование АП является цепной р-цией, причем вначале получаются π-комплексы из H_2O_2, кетона и RNH_2, которые затем переходят в АП. С. К.

54316. Синтез 2,3,4,4,6-пентахлорциклогексадиен-2,5-она-1 из 2,5-дихлорфенола (Использование неактивных изомеров гексахлорбензола III). Кумадзава, Накадзима (2,5-Dichlorophenpl から2,3,4,5,6-Pentachlorocyclohexa-2,5-diene-1-one の合成. (BHC無効成分の利用に關する研究. III. 熊澤善三郎, 中島 稔), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient, Insect. Control, 1956, **21**, № 4, 107—110 (японск.; рез. англ.)

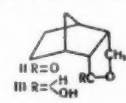
2,3,4,4,6-пентахлорциклогексадиен-2,5-он-1 (I) синтезирован из 2,5-дихлорфенола (II), т. пл. 52—55°, который легко получается дегидрохлорированием и гидролизом NaOH гексахлорбензола. Cl_2 пропускается через 3%-ный р-р II (8 час. при 30°, катализатор $AlCl_3$). Выход I 64%, т. пл. 111—112,5°. Приводятся УФ- и ИК-спектры I. I конц. HNO_3 окисляется в трихлорхинон, выход 94%, т. пл. 168—170°. Амальгамой Al I восстанавливается в 2,3,4,6-тетрахлорфенол, т. пл. 68—69,5°. I обладает фунгицидной и инсектицидной активностью. Т. Италинская

54317. Некоторые оксипроизводные циклогептанона. Трейбс, Гросман (Einige Hydroxyderivate des Cycloheptanons. Treibs Wilhelm, Grossmann Peter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 103—106 (нем.)

2-оксициклогептанон (I) синтезирован двумя способами: а) взаимодействием 2-бромциклогептанона с CH_3COOAg в кипящей лед. CH_3COOH (5 час.) и омылением образующегося с 35%-ным выходом 2-ацетоксициклогептанона (II); б) окислением циклогептанона $(CH_3COO)_4Pb$ в лед. CH_3COOH при 115°, что приводит к II (выход 58%, т. кип. 120—122°/10 *мм*, $n^{22}D$ 1,4648, d_{20}^{20} 1,0875) и 2,7-диацетоксициклогептанону (III) (выход 15%, т. кип. 127—128°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4690, d_{20}^{20} 1,1501); разделение II и III осуществляется фракционированием или, лучше, хроматографированием на силикагеле (в последнем случае удается выделить II, III, 2-ацетоксициклогексанон и 2,6-диацетоксициклогексанон). Омыление II 5%-ной H_2SO_4 при 70° приводит к I (выход 79%, т. кип. 95—96°/15 *мм*, $n^{24}D$ 1,4738), а омыление III 2 н. NaOH при 20° к 2,7-диоксициклогептанону (выход 54%), разлагающемуся при перегонке; бисфенилуретан, т. пл. 192° (из водн. сп.). II с 2,5%-ным спирт. р-ром HCl дает 2-этоксициклогептанон, выход 70%, т. кип. 90—91°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4576, d_{20}^{20} 0,9912; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 109—110° (разл., из сп.), который с $C_6H_5NHNH_2$ в лед. CH_3COOH дает озазон, т. пл. 137,5° (из CH_3OH). III с 2,5%-ным спирт. р-ром HCl дает не ожидаемый 2,7-диэтоксициклогептанон, а 3-этоксициклогептандион-1,2, выход 27%, т. кип. 80—83°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,475, d_{20}^{20} 1,0565; диоксим, т. пл. 172,5° (из бзл.). Л. Хейфиц

54318. Превращение диола-1,4 в лактон с помощью Ni Ренея. Берсон, Джонс (Conversion of a 1,4-diol to a lactone by raney nickel. Berson Jerome A., Jones William M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1325—1326 (англ.)

Установлено, что 2,3-ди-(оксиметил)-норборнан (I) при кипячении 3 часа в C_6H_6 с большим избытком скелетного Ni превращается в лактон (II), выход



0,83 *г* (из 1 *г* I), т. пл. 145—146° (из гексана). Восстановление II $LiAlH_4$ снова приводит к I. II образуется также при окислении I щел. $KMnO_4$. Авторы считают, что образование II из I протекает через промежуточный γ-оксиальдегид и циклич. полуацеталь (III), дальнейшее дегидрирование которого приводит к II. Строение II согласуется с его хим. свойствами и подтверждено ИК-спектром. I получен восстановлением ангидрида эндонорборнандикарбоновой-2,3 к-ты $LiAlH_4$, выход 9,5 *г* (из 28,5 *г* ангидрида), т. кип. 148—150°/1,5 *мм*, т. пл. 61—62° (из бзл.-гексана); ди-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 131°. Приведен ИК-спектр II. Л. Хейфиц

54319. Галоидпроизводные норкантаридина и его эфиров. Жолив е (Dérivés halogénés de la norcantharidine et de ses esters. Jolivet Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2085—2086 (франц.)

Действием Cl_2 или Br_2 на ангидрид 3,6-эндоксотетрагидрофталевой к-ты (I) (II — соответствующая к-та) в р-ре разб. CH_3COOH по описанному методу (РЖХим, 1957, 4353) получены соответственно 3,6-эндоксо-4,5-дихлоргексагидрофталевая к-та (III), т. пл. 181° (из воды), и 3,6-эндоксо-4,5-дибромгексагидрофталевая к-та (IV), т. пл. 168° (из воды); диэтиловый эфир, т. пл. 63,5° (из воды). Взаимодействие I с H_2O_2 в р-ре HCOOH приводит к 3,6-эндоксо-4,5-диоксигексагидрофталевой к-те, т. пл. 230° (из воды). При действии Cl_2 на диметиловый эфир II (V) в $CHCl_3$ образуется диметиловый эфир III (VI), т. пл. 114° (из CCl_4), а в водн. среде идет присоединение HCl и образуется диметиловый эфир 3,6-эндоксо-4-окси-5-хлоргексагидрофталевой к-ты. Действие Br_2 на V приводит к образованию двух изомеров с т. пл. 112,5° (из CCl_4) и с т. пл. 205,5° (из CCl_4). Восстановлением VI и диметилового эфира IV $LiAlH_4$ получают соответственно метиловый эфир 2-метилол-3,6-эндоксо-4,5-дибромгексагидробензойной к-ты, т. пл. 122°, и метиловый эфир 2-метилол-3,6-эндоксо-4,5-дибромгексагидробензойной к-ты, т. пл. 106°. II с $CO(NH_2)_2$ дает имид 3,6-эндоксогексагидрофталевой к-ты, т. пл. 185°, который с Br_2 по методу Циглера (Liebigs Ann. Chem., 1942, **551**, 80) превращается в соответствующий N-бромимид, т. пл. 195°, являющийся бромирующим агентом. Действием $CaCl_2$ на имид получен N-хлоримид, т. пл. 122,5°. В. Красева

54320. О методе нитрозирования Кретьена и Лонги. Бевиллар, Шукрун (Sur la méthode de nitrosation de Chrétien et Longi. Bevillard P., Choucroun J.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 337—338 (франц.)

Действием HNO_2 на *н*-C_3H_7OH, *изо*-$C_5H_{11}OH$, резорцин (I), α-(II)- и β-(III)-нафтол получены *н*-C_3H_7ONO (IV), *изо*-$C_5H_{11}ONO$ (V), 2,4-динитрозорезорцин (VI), 2-нитрозонафтол-1 (VII), 4-нитрозонафтол-1 (VIII) и 1-нитрозонафтол-2 (IX). Р-ции проведены по описанному методу (Chrétien, Longi, C. r. Acad. sci., 1945, **220**, 746) прибавлением $Al_2(SO_4)_3$ к р-ру или суспензии ROH в насыщ. водн. р-ре $NaNO_2$. IV и V отделяют от колл. $Al(OH)_3$ центрифугированием; выход IV 71%, выход V 91%. Осадок, получаемый при нитрозировании I, обрабатывают разб. H_2SO_4; выход VI колич. III нитрозируют в разб. р-ре $NaNO_2$ (78 *г/л*) при 0°, применяя 50%-ный избыток HNO_2; IX извлекают из осадка лигроином и осаждают затем спирт. NH_3, выход 80%. В таких же условиях нитрозируют II, полученный осадок перемешивают с разб. H_2SO_4, затем со спирт. KOH, отфильтровывают 1,4-$KOC_{10}H_6NO$ и обработкой последнего разб. H_2SO_4 выделяют VIII с выходом 42%; разбавлением и подкислением спирт. фильтрата получают VII с выходом 31%. П. Аронович

54321. Парофазное алкилирование бензола пропиленом в контакте с хлористым цинком, отложенным на твердых носителях. Кучкарев А. Б., Докл. АН УзССР, 1957, № 1, 21—25 (рез. узб.)

Исследовано парофазное алкилирование C_6H_6 пропиленом и деалкилирование диизопропилбензола (I) над $ZnCl_2$, отложенным на Al_2O_3, C, силикагеле,

гумбрине или глине глуховского месторождения. Хорошие результаты (53—59% изопропилбензола (II)) достигнуты в присутствии 15—30%-ного $ZnCl_2$-Al_2O_3, при 180—200°, соотношении C_6H_6: пропилен = = 10 : 1, объемной скорости C_6H_6 0,2—0,3, пропилена — 20—25 *мл/мин*; в тех же условиях, но в присутствии 30%-ного $ZnCl_2$-гумбрина, выход **II** достигает 70,5%, содержание **II** в катализате 78%; повышение т-ры и изменение соотношения C_6H_6: пропилен снижает выход **II**. При дезалкилировании **I** наилучшие результаты (выход **II** 61%) достигнуты над 30%-ным $ZnCl_2$-гумбрином при 250—300°, соотношении **I** : C_6H_6= =6 : 1 и объемной скорости смеси 0,2—0,25. **I** также дезалкилируется в **II** с 54%-ным выходом в тех же условиях без примеси C_6H_6, при объемной скорости 0,1—0,15. Д. Витковский

54322. Реакция бензола с дихлоралканами, содержащими третичный атом углерода. Шмерлинг, Уэлш, Уэст (Reaction of benzene with dichloroalkanes containing tertiary carbon atoms. Schmerling Louis, Welch Robert W., West James P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5406—5409 (англ.)

Исследованы р-ции 1,3-дихлор-3-метилбутана (**I**) или 1,2-дихлор-2-метилпропана (**II**) с чистым C_6H_6 или с C_6H_6, содержащим примесь изобутана (**III**), или метилциклопентана (**IV**). При алкилировании 1 моля C_6H_6 0,2 моля **I** при 2—4° в присутствии $AlCl_3$ получены (4-хлор-2-метилбутил-2)-бензол (**V**), выход 28%, т. кип. 76—78°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5197, и 2,3-дифенил-2-метилбутан (**VI**), выход 29%, т. кип. 129—131°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5619. Строение **V** подтверждено образованием *трет*-амилбензола при гидролизе полученного из **V** гриньяровского соединения; строение **VI** — образованием 2-метил-3-фенилбутана (**VII**) при частичном дефенилировании **VI**. При р-ции тех же компонентов в присутствии $FeCl_3$ (20—22°) получается только **V** с выходом 19%; в присутствии $AlCl_3$ и CH_3NO_2 (25—27°) образуется **V**, выход 55%, и *n*-ди-(4-хлор-2-метилбутил-2)-бензол, выход 22%, т. кип. 171—173°/2,5 *мм*, т. пл. 67—68°. При взаимодействии 2,6 моля C_6H_6 с 0,5 моля **I**, 2,1 моля **III** и 5 *г* $AlCl_3$ при —2 —0° в результате переноса водорода кроме **V**, выход 33%, образуется *трет*-бутилбензол, выход 48%, изоамилхлорид, выход 11%, и **VII**, выход 14%; замена в последнем случае **III** на **IV** приводит к получению **V**, выход 41%, метилциклопентилбензола, выход 38%, т. кип. 67—69°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5183 (состоящего, вероятно, из смеси 2- и 3-метилциклопентилбензолов), изопентана, выход 8%, и **VII**, выход 7%. При р-ции 0,5 моля **II** с 2,6 моля C_6H_6 и 5 *г* $AlCl_3$ при 2—4° получаются 1,2-дифенил-2-метилпропан (**VIII**), выход 48,5%, т. кип. 114—115°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5589, *мезо*-2,3-дифенилбутан, выход 2,5%, т. пл. 123—125°, и изобутилбензол (**IX**), выход < 1%, т. кип. 37—38°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4870. При проведении этой р-ции в присутствии 1,5 моля метилциклогексана (**X**) выделены главным образом **IX**, метилциклогексилбензол, т. кип. 133—134°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5070, и метилциклогексилизобутилбензол (**XI**) (преимущественно пара-изомер), т. кип. 90—92°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5125; с $ZnCl_4$ вместо $AlCl_3$ в этом случае получаются **VIII**, **IX** и **XI**, каждый с ~30%-ным выходом. Ни в одном случае конденсации **II** с C_6H_6 не получен хлористый *трет*-бутилбензол, аналогичный **V**. **I**, т. кип. 60°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,4465, синтезирован с 86%-ным выходом р-цией изопрена с HCl при 20° и 30 *ат*; **II**, т. кип. 105—106°, $n^{20}D$ 1,4378,— р-цией в аналогичных условиях метилаллилхлорида с HCl. При конденсации 0,2 моля β-хлор-*трет*-бутилбензола с 1 молем **X** в присутствии 5 *г* $AlCl_3$ получены **IX**, выход 22%, и **XI**, выход 25%. Показано, что **VIII** легко превращается в **IX**: так, при размешивании в течение 1 часа смеси 0,1 моля **VIII**, 1 *г изо*-C_3H_7Cl, 0,6 моля **X** и 2 *г* $AlCl_3$ получены **IX**, выход 37%, и **XI**, выход 24%. Д. Витковский

54323. Исследование реакций хлорирования диарилэтанов. Новый синтез аналогов ДДТ. Бейдер, Эдмистон, Розен (Studies in chlorination of diarylethanes. New Synthesis of DDT analogs. Bader Henry, Edmiston W. A., Rosen H. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2590—2593 (англ.)

При хлорировании 1,1-ди-(*n*-толил)-(**I**) или 1,1-ди-(*n*-хлорфенил)-(**II**) этанов SO_2Cl_2 (**III**) в присутствии перекиси бензоила (**IV**) получаются 1,2-дихлорпроизводные **I** (**V**) и **II** (**VI**). **V** не гидролизуется (3 часа, 100°) водой или 15%-ным р-ром KOH и при нагревании с Na в ксилоле или в 2-этилгексаноле превращается в 4,4'-диметилтолан (**VII**). При прямом хлорировании **I** в присутствии **IV** при 120° получается 1,2,2-трихлор-1,1-ди-(*n*-толил)-этан (**VIII**), образующий при нагревании с спирт. р-ром KOH 2,2-дихлор-1,1-ди-(*n*-толил)-этилен (**IX**); **II** в аналогичных условиях хлорируется в 1,2,2,2-тетрахлор-1,1-ди-(*n*-хлорфенил)-этан (**X**). Хлорирование ядра **I** в CCl_4 при т-ре < 40° в присутствии порошка Fe или $FeCl_3$ дает 1,1-ди-(трихлор-*n*-толил)-(**XI**) и при дальнейшем хлорировании 1,1-ди-(тетрахлор-*n*-толил)-(**XII**) этаны; **XII** при продолжающемся хлорировании Cl_2 расщепляется на пентахлортолуол. **V** в этих условиях превращается в 1,2-дихлор-1,1-ди-(тетрахлор-*n*-толил)-этан (**XIII**), устойчивый к дальнейшему хлорированию. Строение полученных в-в подтверждено сравнением с изомерными им хлорпроизводными **I** и **II**. К 546 *г* **I** и 1106 *г* **III** добавляют (за 12 час.) при кипячении 28 *г* **IV**, приливают 60 *мл* насыщ. спирт. р-ра $SnCl_2$, кипятят 1 час, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают **I**, выход 38,2%, и **V**, выход 54,5%, т. кип. 125—126°/0,01 *мм*, т. пл. 91—95° (из сп.); пикрат изотиурония, т. пл. 166—171° (из сп.); аналогично (кипячение 6 час.) получают **VI**, выход 18%, т. пл. 87,8—88,5° (из CH_3OH), который очищают хроматографированием на Al_2O_3. 5,6 *г* Na, 10 *г* **V** и 0,2 *л* ксилола кипятят 9 час., р-р перегоняют и получают **VII**, выход 61,8%, т. пл. 134—136° (из петр. эф.). В смесь 52,5 *г* **I** и 1,25 *г* **IV** пропускают Cl_2 в течение 3,5 часа при 120°, приливают насыщ. спирт. р-р $SnCl_2$, размешивают 15 мин., добавляют 25 *мл* 10%-ного р-ра KOH, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают **VIII**, выход 37%, т. пл. 85—87,5° (из сп.); 2,5 *г* **VIII**, 1,7 *г* KOH и 75 *мл* спирта кипятят 21 час., р-р нейтрализуют HCl, упаривают досуха, остаток смешивают с водой и извлекают эфиром **IX**, выход 58,8%, т. пл. 91—92° (из сп.). В смесь 20 *г* **II** и 0,3 *г* **V** пропускают (5,5 часа, 120°) Cl_2, приливают 125 *мл* спирта и отделяют **X**, выход 86,5%, т. пл. 91—92°. В смесь 50 *г* **I**, 0,1 *л* CCl_4 и 5 *г* Fe-пыли пропускают при 25° Cl_2 до поглощения 81 *г* Cl_2 (~5 час.), смесь фильтруют горячей, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток извлекают C_6H_6 и получают **XII**, выход 52%, т. пл. 234—236° (из бзл.); при пропускании Cl_2 в вышеуказанную смесь в течение 3,5 часа получают **XI**, выход 50%, т. пл. 179—189° (из петр. эф.). Аналогично при пропускании Cl_2 (14 час., 25—30°) в смесь 25 *г* **V**, 50 *мл* CCl_4 и 1 *г* Fe-пыли получают **XIII**, выход 65%, т. пл. 226—227° (из бзл.). Д. Витковский

54324. Хлорметилирование толуола. Хироока (トルエンのクロルメチル化について．廣岡脩二)．工業化學雜誌, Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 858—860 (японск.)

Максимальный выход монохлорметилтолуола (**I**) (~ 80% на вступивший в р-цию $C_6H_5CH_3$) получен при проведении HCl через смесь толуола, параформа

(II) и $ZnCl_2$ (молярное отношение 2 : 1 : 0,1) при 60°, 1—12 час., одновременно образуется немного смолы. Повышение т-ры или кол-ва $ZnCl_2$ способствует образованию продуктов уплотнения. Добавка воды в кол-ве до 0,5 моля на 1 моль II почти не влияет на выход I, дальнейшее введение воды снижает выход; однако использование вместо II 36,3%-ного CH_2O с одновременным увеличением кол-ва $ZnCl_2$ до 0,2—0,3 моля почти не влияет на выход I. На основании результатов окисления I посредством $KMnO_4$ с образованием терефталевой и фталевой к-ты в отношении 55 : 45 принято, что в исходном I содержатся пара- и орто-изомер в тех же соотношениях. Л. Яновская

54325. Синтез пара-ксилилендихлорида. В а к а э, К о н и с и (パラキシリレンジクロリドの合成. 若江匡夫, 小西謙三), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 10, 615—619 (японск.)

Максимальный выход (81%) *n*-$(ClCH_2)_2C_6H_4$ (I) получен при хлорметилировании 2 часа 1 моля $C_6H_5CH_2$-Cl в присутствии катализаторов — 1 моля $ZnCl_2$ и 1 моля 89%-ной H_3PO_4 при 40° посредством 1 моля CH_2O при пропускании 1,5—14 молей HCl, дальнейшее увеличение кол-ва HCl приводит к снижению выхода I; выходы I снижаются также при увеличении или уменьшении кол-ва $ZnCl_2$, повышении т-ры р-ции, при отсутствии H_3PO_4, снижении или увеличении кол-ва H_3PO_4, при снижении или увеличении времени р-ции. При использовании в качестве катализаторов $AlCl_3$, $SbCl_3$, H_2SO_4, $SOCl_2$ выходы I низки; образуется большое кол-во смолистых продуктов. Наряду с I в оптим. условиях образуется также немного *o*-$(ClCH_2)_2C_6H_4$. Л. Яновская

54326. Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. 1. Реакция хлористого и бромистого фенилдиазония с бутадиеном-1,3 и некоторые превращения 4-хлор-1-фенилбутена-2. Д о м б р о в с к и й А. В., Т е р е н т ь е в А. П., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2776—2782

Установлено влияние факторов, способствующих присоединению по типу 1-4 при р-ции хлористого (I) и бромистого фенилдиазония (II) с бутадиеном-1,3 (III): необходимо добавление $CuCl_2$ или $CuBr_2$ (0,2—0,23 моля на 1 моль I или II); добавки основного характера: CH_3COONa, MgO и особенно CaO повышают выход; наилучший р-ритель — водн. ацетон (1 : 1). По-видимому, р-ция протекает с промежуточным образованием $C_6H_5N_2Cl \cdot CuCl_2$, распадающегося в условиях р-ции на C_6H_5 и атомарный Cl, реагирующие с III. 4-хлор-1-фенилбутен-2 (IV) получен р-цией 16 *г* III в 200 *мл* ацетона с добавкой 8 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 15 *мл* воды и 7,5 *г* CaO с 150 *мл* р-ра I (из 19 *г* анилина) (0—20°, 2,5 часа) с дополнительным пропусканием III, выход 70%, т. кип. 110—112°/6 *мм*, d_4^{20} 1,0541, $n^{20}D$ 1,5402; побочно образуется 7% C_6H_5Cl. Окисление IV $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ приводит к C_6H_5COOH. 4-бром-1-фенилбутен-2 (V) получен аналогично IV (11 *г* $CuBr_2$, 4,8 *г* MgO), выход 14 *г*, т. кип. 118—121°/5 *мм*, d_4^{20} 1,2660, $n^{20}D$ 1,5678; побочно образуются 7,6% фенола и 56% C_6H_5Br (VI). 1,4-дифенилбутен-2 (VII) синтезирован р-цией 16,7 *г* IV в 20 *мл* эфира с C_6H_5MgBr (из 15,7 *г* VI и 2,4 *г* Mg в 40 *мл* эфира), выход 63,7%, т. кип. 135—160°/8 *мм*, т. пл. 45—45,5° (из CH_3OH). 1,4-дифенил-2,3-дибромбутан (VIII) получен действием 3 *мл* Br_2 на 10,4 *г* VII в 50 *мл* CH_3OH, выход 98%, т. пл. 81° (из CH_3OH). Нагреванием 7,4 *г* VIII с 45 *мл* хинолина (160°, 30 мин.) получен *транс-транс*-1,4-дифенилбутадиен-1,3, выход 92%, т. пл. 150,5° (из лед. CH_3COOH); аддукт с малеиновым ангидридом (IX), т. пл. 206—207° (из бзл.). При р-ции 8,3 *г* IV с 9,5 *г* KBr в 30 *мл* ацетона (∼100°, 8 час.) выделено 5 *г* V и 2,5 *г* исходного IV. 4-йод-1-фенилбутен-2 получен р-цией 7 *г* IV и 10 *г* KJ в 40 *мл* спирта (∼80°, 4 часа), выход 9 *г*, $n^{20}D$ 1,5940, d_4^{20} 1,5100. Из 8,3 *г* IV и 7,8 *г* KCNS в 25 *мл* спирта (∼ 80°, 6 час.) получен 4-родан-1-фенилбутен-2, выход 70,5, т. кип. 135—138°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5748, d_4^{20} 1,0685. Р-цией 8,3 *г* IV с 12,6 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ в 10 *мл* воды (∼ 100°, 2 часа) получен 4-диэтиламино-1-фенилбутен-2, выход 98%, т. кип. 130°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5158, d_4^{20} 0,9060; хлоргидрат, т. пл. 85°. При действии C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 60 *мл* спирта) на 15,3 *г* IV (0—6° и 50—60°, 2 часа) выделены: *цис*-1-фенилбутадиен-1,3, выход 43%, т. кип. 85—87°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5903, d_4^{20} 0,9270, аддукт с IX, т. пл. 120° (из бзл.), и 4-этокси-1-фенилбутен-2, выход 37,5%, т. кип. 117—118°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5115, d_4^{20} 0,9446. При р-ции 8,3 *г* IV в 30 *мл* диоксана (X) и 16,8 *г* диоксандибромида (из 8,8 *г* X и 2,7 *мл* Br_2) получен 1-фенил-4-хлор-2,3-дибромбутан, выход колич., $n^{20}D$ 1,5927, d_4^{20} 1,6902. А. Сергеев

54327. Изучение действия пероксидазы. Часть X. Окисление фенолов. Б у т, С о н д е р с (Studies in peroxidase action. Part X. The oxidation of phenols. B o o t h H., S a u n d e r s B. C.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 940—948 (англ.)

При окислении мезитола (I) H_2O_2 в присутствии фермента пероксидазы (II) получены 4-окси-3,5-диметилбензиловый спирт (III), 4-окси-3,5-диметилбензальдегид (IV) и 2,6-диметил-*n*-бензохинон (V). Осуществлен встречный синтез V из 3,5-диметил-4-нитрозофенола (VI), а также IV из 2,6-ксиленола (VII). Проведено окисление III в IV и IV в V при действии H_2O_2 и II. Установлено, что V в указанных условиях не окисляется, а также, что I, III и IV не окисляются под действием H_2O_2 или II в отдельности. Дуренол (VIII), в указанных условиях окисляется в 4,4′-диокси-2,3,5,6,2′,3′,5′,6′-октаметилдифенил (IX) со следами дурохинона (X). Окисление гваякола (XI) приводит к 2,2′-диокси-3,3′-диметоксидифенилу (XII). Окисление XI с последующим восстановительным ацетилированием дает 4,4′-диацетокси-3,3′-диметоксидифенил (XIII), что свидетельствует о наличии в реакционной смеси 3,3′-диметоксифенохинона-4,4′. Строение XII подтверждено встречным синтезом: ацетилированием дегидродиванилина (XIV) получают 2,2′-диацетокси-5,5′-диформил-3,3′-диметоксидифенил (XV), окисляют его до 2,2′-диацетокси-3,3′-диметоксидифенилдикарбоновой-5,5′ к-ты (XVI), омыляют, а затем декарбоксилируют и получают XII. Попытки синтезировать XII через 6-йодгваякол (XVII) с помощью р-ции Ульмана оказались неудачными. XVII не удалось получить из 6-аминогваякола (XVIII), при диазотировании которого с последующим разложением диазониевой соли образовался 7-метоксибенз-1,2,3-оксадиазол (XIX). Не удался и синтез XII через 6-аминогваяколовый эфир *n*-толуолсульфокислоты (XX), из которой был получен 6-йодгваяколовый эфир (XXI), при нагревании с активированной «медистой бронзой» он дал 3,3′-диметокси-2,2′-ди-*n*-толуолсульфонилоксидифенил (XXII), гидролиз которого не удалось осуществить. Показано также, что XII с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ дает XXII с малым выходом. В опытах применялся р-р II, не содержащий тирозиназы и лакказы, не окисляющий пирокатехина в отсутствие H_2O_2, с содержанием II 0,3 или 0,6 энзимных единиц в *мл*. К р-ру 2 *г* I в 4 *л* дистилл. воды прибавляют 10 *мл* р-ра II (0,6 *ед/мл*) и 2 *мл* 20%-ной H_2O_2, а затем в течение 24 час. постепенно вносят еще 16 *мл* р-ра II и 28 *мл* H_2O_2, перемешивают 24 часа и оставляют на 48 час. Осадок и фильтрат обрабатывают отдельно. Фильтрат экстрагируют эфиром, отгоняют его, перегоняют с паром, дистиллат экстрагируют эфиром, отгоняют его, остаток растирают с петр. эфиром при −5°, в осадке получают 40 *мг* IV, из петр. эфира выделяют 0,4 *г* V, т. пл. 71,5—72° (из петр. эф.).

Остаток от перегонки с паром экстрагируют эфиром, остаток растворяют в горячей воде и выделяют **IV**, т. пл. 114,5—115° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 276—277° (разл.; из сп.). Осадок (1 *г*) растворяют в 50 *мл* ацетона, концентрируют и подвергают фракционной сублимации; при 60—80°/10^{-4} *мм* получают 38 *мг* **III**, т. пл. 93,5—95,5° (из CCl_4). В охлажд. смесь 20 *г* **VII**, 70 *мл* сухого C_6H_6 и 37 *г* $Zn(CN)_2$ 50 мин. пропускают сухой HCl, охлаждают до 0°, прибавляют 30 *г* безводн. $AlCl_3$ и при 50—55° вновь пропускают сухой HCl 4 часа, декантируют C_6H_6, прибавляют 600 *мл* 10%-ной HCl, кипятят 1 час, отгоняют с паром, экстрагируют эфиром и из экстракта через бисульфитное соединение выделяют **IV**, выход 50%. Смесь 9 *г* **VI**, 90 *мл* метилцеллосольва, 10 *мл* ацетона, 8,4 *г* Cu_2O, 28,6 *мл* конц. HCl и 36 *мл* воды кипятят 75 мин., перегоняют с паром, дистиллат экстрагируют эфиром и получают **V**, выход 88%. К р-ру 2 *г* **IV** в 5 *мл* дистилл. воды прибавляют 10 *мл* р-ра **II** (0,6 *ед/мл*) и 2 *мл* 20%-ной H_2O_2, затем за 36 час. вносят еще 14 *мл* **II** и 48 *мл* H_2O_2, через 60 час. фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром и получают 0,6 *г* **V**. Р-р 0,49 *г* **III** в 150 *мл* воды обрабатывают 4 *мл* **II** (0,6 *ед/мл*) и 2 *мл* 20%-ной H_2O_2, через 30 мин. прибавляют еще 1 *мл* H_2O_2 и в осадке получают 0,23 *г* **IV**. Р-р 10 *г* **XI** (т. кип. 92°/15 *мм*, т. пл. 28—28,75°) в 750 *мл* ацетатного буфера (pH 5) окисляют прибавлением 38 *мл* 20%-ной H_2O_2 и 10—14 *мл* **II** (0,3 *ед/мл*) в течение 3,5 дней, выпавший темно-красный осадок (9,5 *г*) отфильтровывают, дважды сублимируют и при 140—160°/$2 \cdot 10^{-5}$ *мм* получают 20 *мг* **XII**, т. пл. 141° (из циклогексана). 0,71 *г* **XVIII** в 5 *мл* воды и 0,33 *мл* конц. H_2SO_4 при 0° диазотируют 0,36 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, прибавляют 0,25 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в р-р 1 *г* KJ в 1 *мл* воды при 0°, нагревают 30 мин. при 70°, экстрагируют $CHCl_3$, отгоняют, экстрагируют петр. эфиром и получают 0,184 *г* **XIX**, т. пл. 102° (сублимация при 80°/0,05 *мм*). Из 5 *г* 6-нитрогваякола и 10 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 15 *мл* C_5H_5N (100°; 0,5 часа) получают 2-метокси-6-нитрофениловый эфир *n*-толуолсульфокислоты (**XXIII**), выход 93%, т. пл. 95—95,5° (из CH_3OH). 4,8 *г* **XXIII** в 10 *мл* горячей CH_3COOH обрабатывают теплым р-ром 12 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 20 *мл* конц. HCl, нагревают 20 мин. при 100°, прибавляют избыток 30%-ного NaOH и получают **XX**, выход 57%, т. пл. 117,5—118° (из CH_3OH). Аналогично **XVIII** диазотируют 0,733 *г* **XX** и выделяют (хроматографируют на Al_2O_3) 44 *мг* **XXI**, т. пл. 84,5—85° (из петр. эф.). К 1,71 *г* неочищ. **XXI** при 250° за 30 мин. прибавляют 2 *г* активированной «медистой бронзы», нагревают 20 мин. при 255°, экстрагируют CH_3OH и получают **XXII**, выход 5%, т. пл. 202—206° (из водн. CH_3OH). Смесь 12 *г* **XIV**, 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 30 мин., выливают в ледяную воду и получают **XV**, выход 98%, т. пл. 113,5—115° (из CH_3OH). 10 *г* **XV** в 30 *мл* ацетона окисляют 10 *г* $KMnO_4$ в 300 *мл* ацетона, через 1 час осадок суспендируют в разб. H_2SO_4, прибавляют $NaHSO_3$ и получают **XVI**, выход 73%, т. пл. 277—278° (разл.; из сп.). 2,2 *г* **XVI** кипятят 1 час с 10%-ным NaOH, подкисляют CH_3COOH и получают 2,2′-диокси-3,3′-диметоксидифенилдикарбоновую-5,5′ к-ту, выход 91%, т. пл. 306—308° (разл.; из лед. CH_3COOH). 430 *мг* диоксикислоты нагревают 20 мин. при 300°, экстрагируют теплым разб. NaOH, подкисляют, экстрагируют эфиром и получают **XII**, выход 43%, т. пл. 142,5—143° (из циклогексана); диацетат, т. пл. 133—134° (из водн. CH_3OH). 50 *мг* **XII** нагревают при 100° с избытком *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в C_5H_5N 0,5 часа, выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают 3 *мг* **XXII**, т. пл. 201—205° (из CH_3OH). К р-ру 10,6 *г* продукта окисления **XI** в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 11 *г* Zn-пыли и 2 *г* CH_3COONa, кипятят 30 мин., прибавляют CH_3COOH, фильтруют кипящий р-р, фильтрат выливают в воду, выпадает 13 *г* осадка, откуда 1,22 *г* сублимируют при 180—220°/$5 \cdot 10^{-5}$ *мм* и получают 11,3 *мг* **XIII**, т. пл. 195,5—197,5° (из водн. CH_3OH). К 7 *г* дуридина в 7 *мл* теплой конц. H_2SO_4 и 20 *мл* воды прибавляют 60 *мл*, воды, при 5° диазотируют 3,5 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды, нагревают 20 мин. при 100° и получают **VIII**, выход 98%, т. пл. 116—117° (из петр. эф.). К 600 *мг* **VIII** в 2 *л* дистилл. воды в течение 5 дней прибавляют 30 *мл* р-ра **II** (0,6 *ед/мл*) и 26 *мл* 20%-ной H_2O_2. В остатке от сублимации осадка получают 41 *мг* **IX**, т. пл. 197—198,5° (из петр. эф.); фильтрат экстрагируют эфиром, остаток сублимируют при 80—90°/40—50 *мм* и получают 2 *мг* **X**, т. пл. 105—107°. Часть IX см. РЖХим, 1956, 3961. Ю. Волькенштейн

54328. Эфиры флорглюцина. Тачстон, Ашмор, Хафман (Ethers of phloroglucinol. Touchstone Joseph C., Ashmore James, Huffman Max N.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5643—5645 (англ.)

В связи с исследованием противотуберкулезных средств синтезированы некоторые моно-(**I**), ди-(**II**) и три-(**III**) алкиловые эфиры флороглюцина (**IV**). **I** получены этерификацией **IV** 2 молями ROH в диоксане в присутствии HCl; **II** — этерификацией **IV** в избытке ROH, причем в некоторых случаях наряду с **II** получаются **I**, отделяемые фракционной кристаллизацией или встряхиванием продукта с 5%-ным р-ром поташа. **III** синтезированы взаимодействием **II** с RCl. Р-р 0,6 моля **IV** и 1,2 моля $C_5H_{11}OH$ в 0,2 *л* диоксана насыщают HCl при охлаждении льдом, оставляют на 2—3 часа при охлаждении, затем на 10 дней в темноте при 20°, смешивают с эфиром, продукт перегоняют при 3—4 μ или хроматографируют на Al_2O_3 и получают моноамиловый эфир **IV**, выход 31%, т. пл. 86,5—87° (из бзл.); дибензоат, т. пл. 73°. Аналогично получают (указаны моноэфир. **IV**, продолжительность р-ции в днях, (*t*), выход в % и т. пл. в °С): бутиловый (7, 30, 92), гексиловый (8,45, 75—76), гептиловый (7, 19, 80—81), октиловый (3, 19, 72—73), ундециловый (8, 28, 78—79), цетиловый (7, 30, 82—83); октадециловый (17, 30, 87—89); изоамиловый (10, 24, 66—67), *втор*-гексиловый (14, 16, 81—82), β-фенилэтиловый (7, 15, 89—89,5), γ-фенилпропиловый (10, 20, 78—79,5) и феноксиэтиловый (10, 20, 88—89,5); аналогично, но с триметиленхлоргидрином, получают γ-хлорпропиловый эфир **IV** (обозначения те же): 4, 20, 62—63. 0,08 моля **IV** в 0,1 *л* $C_5H_{11}OH$ насыщают при 0° HCl, оставляют на 7 дней при 20°, смешивают с C_6H_6, отгоняют C_6H_6 и $C_5H_{11}OH$, остаток растворяют в гексане, промывают р-ром поташа, продукт извлекают р-ром NaOH, подкисляют и извлекают эфиром диамиловый эфир **IV**, выход 20%, т. кип. 100°/5—6 μ. Аналогично получают (указано диэфир **IV**, *t*, выход в %, т. кип. в °С/μ и (или т. пл. в °С)): дипропиловый (4, 57. 92—95/10, 47,5—48); дибутиловый (2,50, 160—165/100, 39—40), дигексиловый (7, 26, 115/6—7), дигептиловый (7, 16, 125—129/7—8, 49—50), диоктиловый (3, 16, 140/7—8, 47—47,5), ди (γ-хлорпропиловый) (7, 34,5, 86—87). 0,005 моля дибутилового эфира **IV** растворяют в 5 *мл* *н*-C_4H_9Cl, добавляют 7 *мл* р-ра 5 *г* KOH в 55 *мл* *н*-C_4H_9OH, кипятят 30 мин., смешивают с C_6H_6, перегоняют и получают трибутиловый эфир **IV**, выход 100%, т. кип. 105—110°/150 μ. Аналогично получают моноамилдиметиловый эфир **IV**, выход 53%, т. кип. 125°/1 *мм*, и моноцетилдиметиловый эфир **IV**, выход 69%, т. кип. 185°/15 μ, т. пл. 48°. Д. Витковский

54329. Восстановление коричного спирта хлористым алюминием и алюмогидридом лития. Берч, Слейтор (Reduction of cinnamyl alcohols with aluminium chloride and lithium aluminium hydride. Birch

A. J., Slaytor M.), Chemistry and Industry, 1956, № 51, 1324 (англ.)

Для моделирования некоторых р-ций биосинтеза произведено восстановление 3,4-метилендиоксикоричного спирта $LiAlH_4$ в кипящем эфире в присутствии 2 молей $AlCl_3$. Получается с выходом 60% смесь 55% сафрола и 45% изосафрола. Коричный спирт в этих условиях не восстанавливается. В. Беликов

54330. Изучение превращений β-гликолей ацетиленового ряда. I. Синтез и превращения 2,4-диметил-6-фенилгексин-5-диола-2,4. Фаворская Т. А., Павлова Л. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 52—57

Конденсацией диацетонового спирта и фенилацетилена получен с 70—88%-ным выходом 2,4-диметил-6-фенилгексин-5-диол-2,4 (I), т. пл. 63—64° (из петр. эф.), превращающийся при нагревании (2 часа, ~100°) с 10%-ной H_2SO_4 в ацетон и изопропенилфенилацетилен (II), выход 90%, т. кип. 81—82°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5835, d_4^{20} 0,9247, окисленный $KMnO_4$ в бензоилмуравьиную к-ту (III); строение II подтверждено данными ИК-спектра. При нагревании (1 час, 70—80°) I с 4%-ным спирт. р-ром H_2SO_4 и перегонке извлеченного эфиром продукта выделена фракция, т. кип. 150—152°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5355, d_4^{20} 0,9768, гидролизованная 6%-ной H_2SO_4 (1,5 часа, 80—90°) в ацетон, II и в-во т. кип. 139—142°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5532, d_4^{20} 0,9780, близкое по анализам к 2,4-диметил-6-фенилгексен-3-ин-5-олу-2, окисляющееся $KMnO_4$ в α-оксиизомасляную и бензойную к-ты, III и ацетон. Д. Витковский

54331. О присоединении фенола к бутадиену. Арбузов Б. А., Шапшинская Л. А., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 6, 991—993

С целью выяснения строения продуктов взаимодействия C_6H_5OH (I) и $(CH_2{=}CH)_2$ (II) в присутствии алкансульфокислот повторены прежние исследования (Proell W., J. Organ. Chem., 1951, **16**, 178). В присутствии CH_3SO_3H и $C_2H_5SO_3H$ (III) в условиях Проелла получены неперегоняющиеся продукты. Наилучшие выходы монобутенилфенолов получены при 40% III (2%-ной) на взятый II. Из нефенольной части низкокипящих фракций получены, по-видимому, 2-этилкумаран и 2-метилхроман; эти фракции получаются также при циклизации *о*-бутенилфенола в присутствии HBr и CH_3COOH. Из высококипящих фракций выделены *о*-бутен-2-ил-1-фенол (IV) (доказано окислением метилированного IV (IVa) 0,5%-ным $KMnO_4$ до CH_3CHO и 5%-ным $KMnO_4$ до *о*-$CH_3OC_6H_4COOH$) и *п*-бутен-2-ил-1-фенол (V) (окисление до CH_3CHO и *п*-$CH_3OC_6H_4COOH$). В 9,5 моля I и 20 *г* III при 32° пропускают II (до поглощения 4,1 моля) (охлаждение водой), обрабатывают водой, дробной перегонкой получают IV, выход 5% (на II), т. кип. 90—92°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5393, d_{20}^{20} 1,0047, и V, выход 20,7%, т. кип. 102—103°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5390, d_{20}^{20} 1,0021. 20 *г* IV постепенно вносят в 68 *мл* 10%-ного NaOH и прибавляют 20 *г* $(CH_3)_2SO_4$, отгоняют с водяным паром IVa, выход 17,7 *г*, т. кип. 89—89,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5225, d_{20}^{20} 0,9729. Аналогично, из 35 *г* V получен *п*-метоксибутен-2-ил-1-бензол, выход 32 *г*, т. кип. 80—80,5°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5195, d_{20}^{20} 0,9619. В. Скородумов

54332. Горькие вещества хмеля. Сообщение X. Алкилирование ядра флорацилофенонов. Ридль, Никль, Риссе, Миттельдорф (Über Hopfenbitterstoffe. X. Mitteilung. Kernalkylierung der Phloracylophenone. Riedl Wolfgang, Nickl Josef, Risse Klaus Heinz, Mitteldorf Rudolf), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1849—1863 (нем.)

Продолжено исследование р-ции алкилирования ядра флорацилофенонов. Показано, что изменение «стандартных условий» метилирования флорацетофенона (I) (1 моль I, 3 моля CH_3ONa и > 3 молей CH_3J в CH_3OH при 20°) позволяет в некоторой мере влиять на соотношение образующихся в-в: 3-метил-(II) и 3,5-диметил-(III)-флорацетофенонов, 5,5-диметил-(IV) и 3,5,5-триметил-(V)-1-ацетилциклогексадиен-2,6-диол-2,6-онов-4, 3,3,5,5-тетраметил-1-ацетилциклогексен-1-ол-2-диона-4,6 (VI) и 2-окси-3-метил-4,6-диметоксиацетофенона (см. сообщение IX, РЖХим, 1957, 48162); применение в качестве р-рителя спирта почти не изменяет результата, но в среде *трет*-C_4H_9OH повышается выход VI; в диоксане и, особенно, бензоле и эфире процент метилирования снижается. Применение CH_3OK вместо CH_3ONa, повышает процент триметилирования, а метилатов Ca, Mg или Ba — процент тетраметилирования; при применении I, CH_3ONa и CH_3J в соотношении 1 : 1 : 3 образуются почти исключительно II и III; при соотношении 1 : 2 : 6 и 1 : 3 : 6 резко возрастает выход V, а выход IV и VI достигает 5%; при соотношении 1 : 4 : 8 образуются главным образом V и VI; замена CH_3J на $(CH_3)_2SO_4$ вызывает снижение процента метилирования. VI не реагирует при попытках дальнейшего метилирования в «стандартных условиях», но с 1,5 моля CH_2N_2 в эфир. р-ре (2 часа при 0° и 16—18 час. при 20°) образуется с 97%-ным выходом метиловый эфир, т. пл. 97° (из петр. эф.). Продукты полиметилирования I устойчивы в условиях р-ции и не являются метилирующими агентами. Алкилированием флорацилофенонов синтезированы аналоги лупулона (VIIa — и) и (VIIIa — л) и 3-алкилфлороацилофеноны (IXa — д); причем для введения насыщ. остатков наилучшие результаты дает применение йодистых алкилов; так, при алкилировании I $(CH_3)_2CHCH_2CH_2J$ VIIз получен с выходом 39%; с $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2Br$ выход снижается до 14%, а с $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$ VIIз вообще не получается; при аллилировании хорошие результаты получены как с йодистым, так и бромистым и хлористым аллилами. VIIa устойчив к горячей 2 н. HCl, но при 8-час. нагревании при 100° с Zn-пылью в 10%-ном р-ре KOH превращается в 2,6,6-триэтилциклогексадиен-2,4-диол-3,5-он-1, выход 77%, т. пл. 150° (из разб. CH_3OH), из которого при ацетилировании по Фриделю-Крафтсу вновь получается VIIa. VIIж гидрирован в нормальных условиях в метанольном р-ре над Pt (из PtO_2) в VIIз. УФ-спектры I, II и III аналогичны и отличаются от УФ-спектров геминально-дизамещ. соединений типа IV; УФ-спектры тетразамещ. соединений типа VI сходны со спектром 2-ацетилдигидрорезорцина. Р-ция алкилирования в «стандартных условиях» распространена на метиловый эфир флороглюцинкарбоновой к-ты (X), флороглюцинальдегид (XI) и 3,5-диметилфлороглюцинальдегид (XII), т. пл. 243—244° (разл., из сп.-воды), причем из X получен только аналогичный VI 1-карбометокси-3,3,5,5-тетраметилциклогексен-1-ол-2-дион-4,6, выход 23,7%, т. пл. 83,5—84° (из разб. CH_3OH), превращенный кипящей 2 н. HCl или действием Zn и KOH в 1,1,3,3-тетраметилциклогексен-5-ол-6-дион-2,4, т. пл. 189—190° (из бзл.), из XI — неидентифицированные продукты, а из XII — аналогичный VI «тетраметилфлороглюцинальдегид», выход 13,2%, т. пл. 70°, и метин, выход 8%, т. пл. 205°. При действии на X $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2Br$ получено в-во, являющееся, вероятно, VIIIл и незначительное кол-во 1-карбометокси-3,3-*бис*-(γ,γ-диметилаллил)-циклогексен-1,5-диол-2,6-она-4, выход 2,2%, т. пл. 173—175° (разл., из водн. CH_3OH); а из XI получен VIIIк, превращенный нагреванием с избытком анилина в лупулальанил, т. пл. 131° (из водн. сп.). Разделение образующихся продуктов часто бывает затруднительным. Разделение VII и VIII с низкомолекулярными R′ основано на их различной растворимости в $NaHCO_3$, Na_2CO_3 или NaOH. В более сложных случаях образующийся в результате р-ции метанольный р-р разбавляют водой, извлекают продукты гексаном, бензолом или эфиром

и очищают их хроматографированием на силикагеле. К охлаждаемому р-ру 1,64 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH добавляют 28,3 *ммоля* **I** и 23 *г* *изо*-$C_5H_{11}J$, оставляют на 5 дней при 20°, приливают 6 *мл* 2 н. HCl, отгоняют CH_3OH и *изо*-$C_5H_{11}J$, остаток растворяют в 50 *мл* теплого CH_3OH, приливают 0,1 *л* гексана (60—69°) и 50 *мл* 2%-ной H_2SO_4, встряхивают и из органич. слоя получают

V R = CH_3CO, R′ = CH_3; **VII** R = CH_3CO; **а** R′ = C_2H_5; **б** R′ = $CH_2 = CHCH_2$; **в** R′ = *н*-C_3H_7; **г** R′ = $CH_3CH = CHCH_2$; **д** R′ = *н*-C_4H_9; **е** R′ = $(CH_3)_2CHCH_2$; **ж** R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **з** R′ = $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$; **и** R′ = *н*-C_5H_{11}; **к** R′ = *н*-C_6H_{13}; R′ = $C_6H_5CH_2$; **м** R′ = *н*-$C_{16}H_{33}$; **н** R′ = *н*-$C_{18}H_{37}$; **VIIIа** R = CH_3CH_2CO, R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **б** R = CH_3CH_2CO, R′ = $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$; **в** R = *н*-C_3H_7CO, R′ = CH_3; **г** R = $(CH_3)_2CHCO$; R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **д** R = $(CH_3)_2CHCH_2CO$, R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **е** R = $C_6H_5CH_2CO$, R′ = CH_3; **ж** R = $C_6H_5CH_2CO$, R′ = C_2H_5; **з** R = $C_6H_5CH_2CO$, R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **и** R = $C_6H_5CH_2CO$; R′ = $C_6H_5CH_2$; **к** R = OHC—, R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **л** R = CH_3OOC; R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **II** R = CH_3CO, R′ = CH_3; **IXа** R = CH_3CO; R′ = $(CH_3)_2C-CHCH_2$; **б** R = CH_3CO, R′ = $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$; **в** R = CH_3CO, R′ = $C_6H_5CH_2$; **г** R = C_2H_5CO, R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$; **д** R = *n*-$ClC_6H_4CH_2CO$, R′ = $(CH_3)_2C=CHCH_2$

чают **VIIз**, выход 39%, т. пл. 163° (из разб. CH_3OH); водн. слой разбавляют и получают **IXб**, выход 5,7%, т. пл. 188° (из разб. CH_3OH). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **VIIа**, 43, 150; **VIIб**, 31, 79; **VIIв**, 54, 108; **VIIг**, 46, 111; **VIIд**, 43, 122; **VIIе**, 42, 157; **VIIж**, 32, 120; **VIIи**, 30, 101; **VIIк** 41, 81; **VIIл**, 35, 124; **VIIм**, 28, 73; **VIIн**, 22, 58; **VIIIа**, 30, 101; **VIIIб**, 26, 145; **VIIIв**, 49, 87; **VIIIг**, 32, 94; **VIIIд**, 21, 93; **VIIIе**, 43, 143; **VIIIж**, 21, 100; **VIIIз**, 40, 109; **VIIIи**, 27, 64, **VIIIк**, 14, 101; **VIIIл**, 8, 124; **IXа**, 4, 7, 172; **IXв**, 8, 208; **IXг**, 4, 9, 161; **IXд**, 10, 4, 197

Д. Витковский

54333. Поиски новых инсектицидов. Часть XI. Синтез замещенных ω,ω-дихлорацетофенонов. Сен, Сен-Гупта (Search for new insecticides. Part XI. Synthesis of substituted ω,ω-dichloroacetophenones. Sen A. B., Sen Gupta A. K.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 6, 437—439 (англ.)

Синтезированы *о*-$HOArCOCHCl_2$ (**I**) перегруппировкой Фриса соответствующих $ArOOCCHCl_2$ (**II**), полученных по ранее описанному методу (Spasov, Ann. Univ. Sofia II, Faculte phys.-maths., 1938—39, 2, 35, 289). Приведены Ar в **II**, выход в % и т. кип. в °С/*мм*: *о*-ClC_6H_4 (**IIа**), 75, 129/1; 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (**IIб**), 85, 125/2; 2-Cl-3-*трет*-$C_4H_9C_6H_3$, 72, 173/4; 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 76, 120/4-3-$C_2H_5C_6H_5$ (**IIв**), 81, 126/2; 2-*трет*-C_4H_9-5-$CH_3C_6H_3$, 66; 145/3; 4-*трет*-$C_4H_9C_6H_4$ (**IIг**), 76, 130/8; 4-*трет*-$C_5H_{11}C_6H_4$ (**IIд**), 73, 140/2; 4-*втор*-$C_5H_{11}C_6H_4$, 74, 135/4; 3-$CH_3OC_6H_4$, 76, 139/3. **I** получают нагреванием (30 мин., 120°) 1 моля **II** с 1,2 моля $AlCl_3$ с последующим разложением разб. HCl со льдом и перегонкой в вакууме; перекристаллизованы из лед. CH_3COOH. Приведены Ar в **I**, выход в % т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона 3-ClC_6H_3 (**Iа**), 76, 173/8, 160; 3,5-$Cl_2C_6H_2$, 50,— (т. пл. 90°), 149; 3-Cl-5-*трет*-$C_4H_9C_6H_2$ (**Iб**), 79, 175/20, 130; 4,6-$(CH_3)_2C_6H_2$ (**Iв**), 58, 150/4, 145; 5-$C_2H_5C_6H_3$ (**Iг**), 53, 110/8, 230; 3-*трет*-C_4H_9-6-$CH_3C_6H_2$ (**Iд**), 60, 88/6, 145; 5-*трет*-$C_4H_9C_6H_3$ (**Iе**), 86, 120/10, 150; 5-*трет*-$C_5H_{11}C_6H_3$ (**Iж**), 54, 122/2, 140; 5-*втор*-$C_6H_{11}C_6H_3$ (**Iз**), 43, 125/10, 145; 4-$CH_3OC_6H_3$, 42,— (т. пл. 84°), 202. Инсектицидная активность **I** и **II** испытана против *M. domesticab* в сравнении с ДДТ (100%); приведены в-во и % убитых насекомых (через 24 часа с 0,001 *мл* 10%-ного ацетонового р-ра): **IIа**, 46; **IIб** 37; 2-Cl-4-*трет*-$C_4H_9C_6H_3OOCCHCl_2$, 24; **IIв**, 24; 5-CH_3-3-*трет*-$C_4H_9C_6H_3OOCCHCl_2$, 22; **IIг**, 50; **IIд**, 42; **Iа**, 37; **Iб**, 52. **Iв**, 36; **Iг**, 70; **Iд**, 50; **Iе**, 20; **Iж**, 37; **Iз**, 37. Часть X см. РЖХим, 1957, 51201.

Г. Крюкова

54334. Расширение циклов. V. Получение 2-арилциклогептанонов и 2-арилциклогептенонов-2. Гуч, Джейсон (Ring enlargements. V. The preparation of 2-arylcycloheptanones and 2-aryl-2-cycloheptenones. Gutsche C., David, Jason Emil F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1184—1187 (англ.)

В развитие прежних работ (РЖХим, 1955, 13955) по расширению цикла изучены р-ции превращения замещ. ароматич. альдегидов (**I**) через гидразоны (**II**) в замещ. фенилдиазометаны (**III**) и далее в 2-арилциклогептаноны (**IV**). Хотя **III** весьма взрывоопасны, но легко реагируют с р-ром циклогексанона (**V**) в CH_3OH, превращаясь в **IV**, и инертны к самому CH_3OH. $R^1R^2R^3R^4R^5C_6CHO$ **I** → $R^1R^2R^3R^4R^5C_6CH = NNH_2$ **II** → → $R^1R^2R^3R^4R^5C_6CHN_2$ **III** → **IV**. Для получения 2-арил-2-циклогептенонов, интересных в связи с синтезом морфина и колхицина, использована р-ция **III** с 2-хлорциклогексаноном, идущая через стадию предполагаемого промежуточного соединения арилхлорциклогептанона. Наиболее устойчивый из **III** фенилдиазометан (**VI**) выделяют перегонкой в вакууме из продуктов окисления бензальгидразина окисью ртути, по способу, описанному ранее (Ber., 1943, 76, 1252), выход 35%, т. кип. 37—41°/1,5 *мм* (осторожная перегонка, взрывоопасно!). В течение 24 час. **VI** не реагирует с CH_3OH, через 8 дней образуется дибензилгидразин, выход 92%. Перегнанный **VI** (0,063 моля) прибавляют к р-ру **V** (0,11 моля) в CH_3OH (30 *мл*), через 24 часа отгоняют CH_3OH и перегонкой в вакууме получают 2-фенилциклогептанон, выход 76%, т. кип. 93—97°/0,2 *мм*, т. пл. 21—23° (из петр. эф.). Аналогично при р-ции **VI** с 5-кратным избытком циклопентанона (5 дней, 20°) получают 2-фенилциклогексенон, выход 37%, т. кип. 86—95°/3 *мм*, т. пл. 52—56° (из петр. эф.). Для получения **IV** из других, более взрывоопасных **III**, рекомендуются методы, не связанные с выделением **III** в чистом виде. По методу А 0,1 моля **I** растворяют в 25 *мл* эфира, добавляют (1 час) к суспензии безводн. гидразина (0,2 моля) в 25 *мл* эфира (перемешивание, 5°). Через 5 час. (перемешивание, 20°) первоначально выпавший осадок исчезает. Отделяют водн. слой гидразина, добавляют эфир до объема 100—150 *мл*, добавляют 25 *г* Na_2SO_4, 4 *мл* насыщ. спирт. р-ра KOH и 0,14 моля желтой HgO (< 30°). Окисление **II** заканчивается через 3—6 час. (перемешивание, 20°), отфильтровывают, фильтрат, содержащий **III**, прибавляют к р-ру **V** (0,7 моля) в 50 *мл* CH_3OH. Красный р-р оставляют на 1—7 дней до прекращения выделения N_2 и изменения окраски на бледно-желтую. Летучие продукты отгоняют в вакууме на паровой бане. Перегонкой остатка на колонке получают **IV**. Если исходный **I** плохо растворим в эфире, применяют смесь спирта и

IV а — к неуказанные R везде H; **б** R^1 = C,OH_3; **в** R^3 = OCH_3; **г** R^4 = OCH_3, **д** R^1 = R^3 = OCH_3; **е** R^1 = R^4 = OCH_3, **ж** R^3 = R^4 = OCH_3, **з** R^1 = R^3 = R^4 = OCH_3, **и** R^3 = R^4 = R^5 = OCH_3, **к** R^1 = R^3 = R^5 = OCH_3

петр. эфира. Получены следующие **IV** (перечисляются в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл., $n^{25}D$, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона): **а**, 48, 115—118/0,8, 18—23, 1,5425, —; **б**, 45, 137—142/0,8, —, 1,5440, 178—179; **в**, 39, 148—152/0,08, —, 1,5438, 158—159; **г**, 40, 149—155/0,8, 56—58, —, —, —; **з**, 42, 173—178/1,0, —, 1,5392, 152—153; **к**, 20, 145—151/0,8, —, 1,5450, 202—203. Для **I**, дающих с гидразином стойкие осадки, не исчезающие при перемешивании, рекомендован метод Б: осадок гидразона отфильтровывают, суспендируют в 70 *мл* эфира (0—5°), добавляют 1 *мл* 10%-ного водн. р-ра NaOH, затем 0,1 моля HgO в течение 3 час. и далее обрабатывают по методу А. Получены следующие **IV** (перечисление в указанном выше порядке): **д**, 45, 140—143/0,3, —, 1,5397, 175—176 (из сп.); **е**, 25,

155—160/0,4, —, 1,5470, 164—165 (из сп.); ж, 40, 167—172/1,0, —, 1,5528, 191—192 (из сп.). По методу Б (с применением Ag_2O вместо HgO) получен 2-(3,4,5-триметоксифенил)-циклогептанон, 39, 190—195/1,5, 50—60 (из сп.), —, —. Для получения 2-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогептен-2-она (**VII**) 0,13 моля 2,3,4-триметоксибензальдегида, полученного по ранее описанному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5546), превращают в соответствующий **III** по методу А. Эфир. р-р **III** прибавляют по каплям (5,5 часа, 0—2°, перемешивание) к смеси 2-хлорциклогексанона (0,65 моля), абс. CH_3OH (100 *мл*) и пиридина (5 *мл*). Через 36 час. (0°) летучие продукты отгоняют в вакууме, остаток дважды перегоняют на колонке, получают **VII**, выход 24%, т. кип. 192—196°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5618, т. пл. семикарбазона 183—184° (из $CH_3COOC_2H_5$-петр. эф.). **VII** и идентифицирован по ИК-спектру (C=O 1650 $см^{-1}$) и восстанановлением над Pd/C до 2-(2,3,4-триметоксифенил)-циклогептанона, идентичного с чистым в-вом. **2-фенилциклогептенон (VIII)** получен таким же способом из бензальдегида и очищен дополнительным кипячением с бензолом и HCl (к-той), затем с пиридином и перегонкой, выход **VIII** 24%, т. кип. 128—133°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5745. Чистый **VIII** получают разложением семикарбазона (т. пл. 178—179°) в виде бесцветной жидкости, $n^{25}D$ 1,5712, ИК-спектр (C=O; 1650 $см^{-1}$). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 19012.

С. Сосин

54335. Синтез дигидрофлавоглауцина. Кардани, Каснати (Sulla sintesi della diidroflavoglaucina. Cardani Cesare, Casnati Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 1, 43—51 (итал.)

Получающийся при гидрировании природного пигмента дигидрофлавоглауцин — 2,5-диокси-3-изоамил-6-гептилбензальдегид (**I**) синтезирован по р-ции Дуффа из 2-окси-4-*н*-гептил-5-метоксиизоамилбензола (**II**). Получающийся при этом 2-окси-3-изоамил-5-метокси-6-гептилбензальдегид (**III**) при деметилировании дает **I**. Осуществление р-ции Дуффа с 2-изоамил-5-гептилгидрохиноном (**IV**) приводит к трудно разделяемой смеси **I** и 2,5-диокси-3-гептил-6-изоамилбензальдегида (**V**). Кипятят 5 час. р-р 12,8 *г* **II** и 12,8 *г* уротропина в 70 *мл* лед. CH_3COOH в токе азота. Охлаждают, обрабатывают 60 *мл* конц. HCl и затем при 100° за 10 мин. 60 *мл* кипящей воды. Извлекают эфиром и полученное масло перегоняют в вакууме, собирая фракции 180—250°/0,3 *мм*. Полученные фракции содержат **III**, выход которого по осаждению динитрофенилгидразином 15%; 2,4-динитрофенилгидразон (**VI**), т. пл. 195—196° (из лед. CH_3COOH) (везде испр.); семикарбазон, т. пл. 128—130°; *n*-диметиламиноанил, т. пл. 58° (из CH_3OH). Деметилирование **III** хорошо идет только с очищ. продуктом. Очищают **III** через **VI**: кипятят ½ часа р-р 0,93 *г* **VI**, 9 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 90 *мл* разб. HCl. Прибавляют 40 *мл* разб. HCl и отгоняют ацетон в вакууме. Извлекают эфиром и продукт хроматографируют в гексане на $AlCl_3$. Получают 300 *мг* **III**. 1 *г* **III** (из природного пигмента) и 10 *мл* 54%-ной HJ в 15 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 4 часа. Получают *n*-гептилизоамилгидрохинон, т. пл. 109—110° (из *н*-гексана), при окислении которого $FeCl_3$ получается *n*-гептилизоамилхинон, 300 *мг* очищ. **III** и 1,1 *мл* 54%-ной HJ в 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 40 мин. и отфильтровывают **I**, т. пл. 96—97° (из гексана). 30 *мл* глицерина и 7 *г* H_3BO_3 нагревают 50 мин. при 170°, охлаждают до 150° и в течение 10 мин. вносят смесь 6 *г* **IV** и 6 *г* уротропина. Греют 20 мин. при 155—160° охлаждают до 120° и прибавляют разб. (1 : 8) H_2SO_4. Извлекают эфиром смесь **I** и **V**, которая не разделяется путем хроматографии на $AlCl_3$, но разделяется хроматографией на бумаге (вымывание смесью фенол-вода), R_f соответственно 0,92 и 0,75. Приведен ИК-спектр **I**.

В. Беликов

54336. Конденсация β-хлорвинилкетонов с бензолом и его гомологами. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Кочетков Н. К., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1197—1201

Предложен новый метод синтеза стирилкетонов ArCH=CHCOR (**I**) конденсацией RCOCH=CHCl (**II**), где R = CH_3 (**а**), C_6H_5 (**б**), $ClCH_2$ (**в**) с ArH в присутствии $AlCl_3$ в токе влажного HCl (газа). **IIв** является наиболее реакционноспособным. **IIв** с $C_6H_5CH_3$ или C_6H_5Cl образуют смесь орто- и пара-изомеров, строение которых доказано окислением $KMnO_4$ до фталевой и терефталевой к-т или *о*- и *n*-хлорбензойных к-т соответственно. Строение **I** (Ar = 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, R = CH_3) (**Ia**) доказано превращением (J_2 в щел. среде) в 2,4-диметилкоричную к-ту (**III**). Окисление **I** (Ar = 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, R = $ClCH_2$) посредством $SnCl_4$ также приводит к **III**. Через р-р 15 *г* **IIa** в 30,5 *г* *м*-ксилола при ~0° пропускают 10 мин. сильный ток влажного HCl, прибавляют по частям 19,5 *г* $AlCl_3$ при пропускании HCl, охлаждение снимают, перемешивают в токе HCl, 3—4 часа (до выпадения темно-красного комплекса), через 20—30 мин. разлагают смесью льда с конц. HCl, извлекают эфиром **Ia**, выход 64,2%, т. кип. 145—146°/8 *мм*, т. пл. 32°; семикарбазон (СК), т. пл. 226—228° (из сп.). Аналогично получают следующие **I** (приводятся заместители в Ar, R, выход в %, т. пл. в °С): 2,5-$(CH_3)_2$, CH_3 (после выпадения комплекса нагревают 30 мин. при 35—37°), 20, —, т. кип. 130°/4,5—4 *мм*; СК, т. пл. 201—202°; 2,4,6-$(CH_3)_3$, CH_3 (после отгонки эфира в-во отфильтровывают, фильтрат перегоняют с водяным паром до появления кристаллов в холодильнике и на пористой пластинке отжимают дополнительное кол-во в-ва), 61, 65—66 (из водн. сп.); СК, т. пл. 190—191° (из сп.); 2,4,6-$(CH_3)_3$, C_6H_6 (извлекают C_6H_6, отгоняют с паром C_6H_6 и мезитилен, в-во отфильтровывают), 56,6, 95 (из разб. сп.), СК, т. пл. 188° (из сп.); —, $ClCH_2$ (после выпадения комплекса нагревают 30 мин. при 40—45°), 79, 62 (из водн. сп.), т. кип. 138—139°/5 *мм*; 2,5-$(CH_3)_2$, $ClCH_2$ (в-во отфильтровывают после разложения комплекса, промывают холодным CH_3OH), 74,8, 98—100 (из сп.); 2,4-$(CH_3)_2$, $ClCH_2$ (по разложении комплекса в-во отфильтровывают, промывают холодной водой, фильтрат извлекают эфиром, перегоняют с паром, в остатке — дополнительное кол-во в-ва), 50, 70—71 (из водн. сп.); смесь 2-Cl, $ClCH_2$ и 4-Cl, $ClCH_2$ (HCl пропускают 2 часа, ~20°, C_6H_5Cl и **IIв** отгоняют с паром, остаток перегоняют с перегретым паром), 10,7, 70—80; смесь 2-CH_3, $ClCH_2$ и 4-CH_3, $ClCH_2$ (HCl пропускают 2 часа, по разложении комплекса в-во отфильтровывают), 83,7, 49—52.

М. Карпейский

54337. Новый синтез дибензила и полициклических углеводородов. Карпино (A new synthesis of dibenzyls and polynuclear hydrocarbons. Carpino L. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 6, 172 (англ.)

Разработан новый общий метод синтеза дибензилов, заключающийся в обработке 1,1-дибензил-2-бензолсульфонилгидразинов (**I**) водн. щелочью. Таким образом незамещ. **I**, т. пл. 139—140° (разл.), дает дибензил с выходом 80%, а 1,1-*бис*-*о*-бромбензил-2-толуол-*n*-сульфонилгидразин, т. пл. 122—124° (разл.), дает 2,2′-дибромдибензил с тем же выходом. При действии *трет*-бутилового эфира гидразинкарбоновой к-ты на 2,2′-дибромметилдифенил получается соединение (**II** R = $COOC(CH_3)_3$), которое при обработке конц. HCl дает хлор-

NNHR

II

гидрат **II**, R = H, т. пл. 232—233° (разл.). **II**, R = *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$— (т. пл. 149,5—151,5°), при нагревании 2—3 мин. с водн. щелочью образует 9,10-дигидрофенантрен с выходом 95%. В. Беликов

54338. Реакция хлорангидридов ароматических кислот с бромом и окисью серебра. Райс, Морганрот (Reaction of the acid chlorides of aromatic acids with bromine and silver oxide. Rice F. A. H., Morganroth W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1388—1389 (англ.)

Показано, что хлорангидриды ароматич. к-т при нагревании в CCl_4 с избытком Ag_2O и Br_2 количественно превращаются в бромиды соответствующих углеводородов, что иллюстрировано на примерах превращения C_6H_5COCl, *n*- и *м*-$NO_2C_6H_4COCl$ или $C_{10}H_7COCl$ в C_6H_5Br, *n*- и *м*-$NO_2C_6H_4Br$ и $C_{10}H_7Br$. Д. Витковский

54339. Изучение алкилирования нитрила гидротроповой кислоты амилгалоидидами. Джейкобс, Горнер (A study of the alkylation of hydratroponitrile with amyl halides. Jacobs Richard Lee, Goerner Gordon L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 837—840 (англ.)

В результате алкилирования $C_6H_5CH(CH_3)CN$ (**I**) изомерными $C_5H_{11}Cl$ и $C_5H_{11}Br$, *н*-$C_5H_{11}J$ и *цикло*-C_5H_9Cl в присутствии оснований, в тех же условиях, в каких проводилось бутилирование **I** (см. РЖХим, 1955, 5573) получены $C_6H_5CR(CH_3)CN$ (**II**) и исследован гидролиз **II** в к-ты, выделяемые в виде анилидов. В зависимости от строения алкильной группы галоидида выход **II** падает в ряду: *изо* *втор* > первичный ≫ *трет* с *трет*-$C_5H_{11}Cl$ получаются следы **II** (R = *трет*-C_5H_{11}), т. кип. 119—124°/2 *мм*, и олефин. KOH в $(CH_2OH)_2$ или $CH_2OH(CH_2)_2CH_2OH$ гидролизует лишь те **II**, в которых нет разветвления у β-C-атома. **II**, R = $CH(CH_3)C_3H_7$ и R = $CH(C_2H_5)_2$ идентифицированы восстановлением $LiAlH_4$ в $C_6H_5CR(CH_3)CH_2NH_2$ (**III**). 2-хлорпентан, т. кип. 94—95°/747,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4062, и 3-хлорпентан, т. кип. 95—95,5°/736 *мм*, $n^{20}D$ 1,4099, получены из соответствующих спиртов и $SOCl_2$ в пиридине. Получены следующие **II** (указаны R, выход в %, т. кип. в °C 1 *мм*, $n^{25}D$, d_4^{25} и т. пл. анилида соответствующей к-ты в °C): *н*-C_5H_{11}, 76—78, 108, 1,4941, 0,9281, 99,5—100,5; *изо*-C_5H_{11}, 85, 104, 1,4939, 0,9264, 110—111; $CH_2C(CH_3)C_2H_5$, 90, 98—99, 1,4969. 0.9341, 110—111; *цикло*-C_5H_9, 90, 112, 1,5232, 1,0010, 108,5—109,5; $CH(CH_3)C_3H_7$, 84, 98—101, 1,5013, 0,9421; $CH(C_2H_5)_2$, 88, 105—108, 1,5042, 0,9489. Получены **III**, R = $CH(CH_3)C_3H_7$, выход 92%, т. кип. 136—139°/7 *мм*; пикрат, т. пл. 196—197°, R = $CH(C_2H_5)_2$, выход 87%, т. кип. 169—171°/36 *мм*; пикрат, т. пл. 176—178°, производное фенилтиомочевины, т. пл. 149—150°. Н. Швецов

54340. Алкилирование α-углерода фенилуксусной и дифенилуксусной кислот хлористым бензилом и другими подобными галоидопроизводными при помощи щелочных амидов. Хаусер, Чеймберс (Alkylations at the α-carbon of phenylacetic and diphenylacetic acids with benzyl chloride and related halides by alkali amides. Hauser Charles R., Chambers William J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4942—4944 (англ.)

Реакцией фенилуксусной (**I**) и дифенилуксусной (**II**) к-т с 2 молями $NaNH_2$ или KNH_2 в жидком NH_3 (**III**) с последующей обработкой $C_6H_5CH_2Cl$ (**IV**), $C_6H_5CHClCH_3$ (**V**) и $(C_6H_5)_2CHCl$ (**VI**) образовавшейся $C_6H_5(R)C(Na)$-COONa (R = H или C_6H_5) получены α-замещ. **I** и **II**. При этом не происходит образования ни эфиров, ни α,α-дизамещ. При р-ции с **VI** побочным продуктом является тетрафенилэтилен (**VII**). К суспензии 0,204 моля $NaNH_2$ в 500 *мл* **III** прибавляют 0,104 моля **I** и, через 15 мин., р-р 0,1 моля **IV** в 25 *мл* абс. эфира; после удаления **III** добавляют 200 *мл* эфира и кипятят 15 мин.; выход бензилфенилуксусной к-ты 84%, т. пл. 95,5—96,5° (из эф.-петр. эф.). Из **I** и **V** в тех же условиях получают α,β-дифенилмасляную к-ту, выход 71%, т. пл. 187—187,5° (из CH_3OH). Р-ция **I** с **VI** приводит к получению α,β,β-трифенилпропионовой к-ты с выходом 50%, т. пл. 221,5—222° (из CH_3OH); амид, т. пл. 209,5—210° (из CH_3OH); одновременно образуется 39% **VII**. Аналогично из 0,204 моля KNH_2 в **III**, 0,104 моля **II** и 0,1 моля **IV** получают α,α,β-трифенилпропионовую к-ту, выход 83%, т. пл. 130—131,5° (из эф.-гексана). Таким же путем из **II** и **V** синтезируют α,α,β-трифенилмасляную к-ту, выход 87%, т. пл. 148—148,5° (из CH_3OH); амид, т. пл. 147—147,5° (из CH_3OH). Действием **VI** на **II** получают α,α,β,β-тетрафенилпропионовую к-ту выход 41%, т. пл. 192—193,5° (разл.; из лед. CH_3COOH), и 49% **VII**. П. Аронович

54341. Синтез некоторых эфиров и амидов β,β-диарилакриловых кислот. Патаи, Икан (The synthesis of some esters and amides of β,β-diarylacrylic acids. Patai Saul, Ikan Raphael), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1379—1381 (англ.)

Предложен удобный метод синтеза $Ar_2C{=}CHCOOR$ (**I**) и $Ar_2C{=}CHCONHR$ (**II**) взаимодействием $Ar_2C{=}CH_2$ (**III**) с $(COCl)_2$ и р-цией полученного $Ar_2C{=}CHCOCl$ (**IV**) с ROH или с RNH_2. К 0,01 моля **III** (Ar = C_6H_5) добавляют 2 *мл* $(COCl)_2$, нагревают при ~100° 4 часа, избыток $(COCl)_2$, удаляют в вакууме, добавляют 5 *мл* абс. C_6H_6, удаляют в вакууме (эту операцию повторяют дважды), остаток **IV** растворяют в 15 *мл* эфира. Далее используют эфирный р-р **IV** (Ar = C_6H_5). Аналогично получают **IV** (Ar = *n*-толил) (нагревание 45 мин.) и **IV** (Ar = *n*-анизил) (нагревание 25 мин.). Эфирный р-р **IV**, полученный из 0,01 моля **III**, медленно добавляют к 0,01 моля ROH в 5—10 *мл* абс. эфира, через 2 часа кипятят 15 мин. и оставляют на ~12 час. удаляют избыток ROH и получают **I**. Для **I** (Ar = C_6H_5) приводятся R, выход в %, т. кип. в °C/2 *мм*, $n^{23}D$ или т. пл. в °C: C_2H_5, 65, 73—74, 1,5973; *изо*-C_3H_7, 54, 122, 1,5886; *н*-C_5H_{11}, 49, 145, 1,5770; *н*-C_7H_{15}, 43, 146—147, 1,5620; *н*-C_8H_{17}, 41, 153, 1.5466; C_6H_5, 52, 121 (из сп.); *n*-толил, 31, 102 (из CH_3OH); *n*-$Cl_2C_6H_3$, 35, 98 сп.); *n*-толил, 57, 111 (из сп.); *n*-ClC_6H_4, 56, 112 (из сп.); 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 66, 89,5 (из CH_3OH); *n*-$NO_2C_6H_4$, 35, 146 (из бзл.+ петр. эф.); *n*-$C_6H_5C_6H_4$, 44, 170 (из бзл.); $C_{10}H_7$-2, 74, 140 (из сп.); 1,6-$Br_2C_{10}H_5$-2, 45, 186 (из диоксана + + петр. эф.). То же для **I** (Ar = *n*-толил): C_6H_5, 37, 97 (из сп.); n-толил, 31, 102 (из CH_3OH); *n*-$Cl_2C_6H_3$, 35, 98 (из сп.); 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 39, 93 (из CH_3OH); 1,6-$Br_2C_{10}H_5$-2, 33, 157 (из бзл.+ сп.); *n*-$C_6H_5C_6H_4$, 31, 160 (из бзл.+ + петр. эф.); $C_{10}H_7$-2, 64, 135 (из сп.); и для **I** (Ar = = анизил): C_6H_5, 34, 120 (из сп.); *n*-толил, 34, 104 (из CH_3OH); *n*-ClC_6H_4, 32, 101 (из сп.); *n*-$C_6H_5C_6H_4$, 36, 151 (из сп.); 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 39, 93 (из CH_3OH); 1,6-$Br_2C_{10}H_5$-2, р-р **IV** из 0,01 моля **III** добавляют к 0,02 моля RNH_2 в эфире за 15 мин., кипятят 1 час и оставляют на ~12 час., отфильтровывают **II** и промывают разб. HCl и водой. Для **II** (Ar = C_6H_5) приводятся R, выход в %, т. пл. в °C: H, 74, 120 (из водн. сп.); CH_3, 50, 111 (из водн. сп.); C_2H_5, 36, 80 (из водн. сп.); C_6H_5, 57, 130 (из CH_3OH); *о*-толил, 47, 136 (из CH_3OH); *м*-толил, 45, 141 (из CH_3OH); *n*-толил, 54, 157 (из CH_3OH); *м*-$NO_2C_6H_4$, 41, 187 (из сп.); 2-CH_3-4-$NO_2C_6H_3$, 61, 190 (из сп.); $C_{10}H_7$-1, 74, 164 (из сп.); $C_{10}H_7$-2, 49, 136 (из CH_3OH). То же для **II** (Ar = *n*-толил): H, 48, 150 (из сп.); CH_3, 57, 185 (из водн. сп.); C_6H_5, 36, 170 (из сп.); *м*-толил, 40, 150 (из CH_3OH); *n*-толил, 31, 155 (из сп.); $C_{10}H_7$-1, 37, 187 (из сп.); $C_{10}H_7$-2, 33, 175 (из CH_3OH), и для **II** (Ar = *n*-анизил): H, 32, 125 (из водн. сп.); C_6H_5, 44, 108 (из водн. сп.); *м*-$NO_2C_6H_4$, 54, 103 (из бзл.+ петр. эф.); *n*-$NO_2C_6H_4$, 48, 101 (из бзл.+ петр. эф.); $C_{10}H_7$-1, 30, 140 (из сп.). М. Карпейский

54342. Об эфирах дезоксибензоинкарбоновой-2 кислоты. Эскола (Über Ester der Desoxybenzoin-carbon-

säure-(2). Eskola Salli), Soumen kem., 1957, **30**, № 1, B12—B14 (нем.)

Этиловый, т. пл. 84° (из сп.), *н*-пропиловый, т. пл. 105,5—106° (из C_3H_7OH) и изопропиловый, т. пл. 109—110° (из *изо*-C_3H_7OH) эфиры дезоксибензоинкарбоновой-2 к-ты (I), полученные этерификацией I при 20° насыщ. HCl спиртами, не реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином или семикарбазидом, имеют ИК-спектры, аналогичные ИК-спектрам псевдоэфиров α-фениллевулиновой к-ты и бензальфталида, и следовательно, являются эфирами лактонной формы I (псевдоэфирами). Д. Витковский

54343. Новые простые и сложные эфиры местноанестезирующего действия. Наже, Шабрие, Джудичелли (Nouveaux éther — oxydes et esters doués d'activité anesthésique locale. Najer Henry, Chabrier Pierre, Giudicelli René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 4, 613—621 (франц.)

В поисках в-в, обладающих местноанестезирующей активностью, синтезированы хлоргидраты β-морфолиноэтиловых эфиров *п*-алкоксибензойной к-ты (I, алкил = C_2H_5 (**Iа**); *н*-C_4H_9 (**Iб**); *н*-C_6H_{13} (**Iв**); *н*-C_7H_{15} (**Iг**); *н*-C_8H_{17} (**Iд**)); β-пиперидиноэтил-*п*-алкоксифенилкетонов (II, алкил=*н*-C_3H_7 (**IIа**); *н*-C_6H_{13} (**IIб**); *н*-C_7H_{15} (**IIв**); *н*-C_8H_{17} (**IIг**); *н*-$C_{10}H_{21}$ (**IIд**)); β-морфолиноэтил-*п*-алкоксифенилкетонов (III, алкил = *н*-C_3H_7 (**IIIа**); *н*-C_4H_9 (**IIIб**); *н*-C_6H_{13} (**IIIв**); *н*-C_7H_{15} (**IIIг**); *н*-C_8H_{17} (**IIIд**); *н*-$C_{10}H_{21}$ (**IIIе**)); β-3-метилпиперидиноэтил-*п*-алкоксифенилкетонов (IV, алкил = *н*-C_4H_9 (**IVа**); *н*-C_6H_{13} (**IVб**); *н*-C_7H_{15} (**IVв**)), β-4-метилпиперидино-4-*н*-гептилоксифенилкетона (**V**); 1-β-морфолиноэтокси-(**VI**) и 1-β-пиперидиноэтокси-(**VII**)-4-алкоксибензолов (алкил = *н*-C_3H_7 (**VI—VIIа**); *н*-C_4H_9 (**VI—VIIб**); *н*-C_6H_{13} (**VI—VIIв**); *н*-C_7H_{15} (**VI—VIIг**); *н*-C_8H_{17} (**VI—VIIд**)); и алкиловых эфиров 4-β-диэтиламиноэтоксибензойной (**VIII**; алкил= = C_2H_5 (**VIIIа**); *н*-C_4H_9 (**VIIIб**); *н*-C_5H_{11} (**VIIIв**); *н*-C_6H_{13} (**VIIIг**); *н*-C_7H_{15} (**VIIIд**)) и 4-β-морфолиноэтоксибензойной (**IX**, алкил = CH_3 (**IXа**); C_2H_5 (**IXб**); *н*-C_4H_9 (**IXв**); *н*-C_5H_{11} (**IXг**); *н*-C_6H_{13} (**IXд**); *н*-C_7H_{15} (**IXе**); *н*-C_8H_{17} (**IXж**)) к-т. **I** синтезированы 10—12 час. нагреванием в бензоле β-морфолиноэтанола (**X**) и хлорангидрида соответствующей *п*-алкоксибензойной к-ты (**XI**). **II—V** получены ацетилированием соответствующих эфиров фенолов (**XII**) $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $ZnCl_2$ в *п*-алкоксиацетофеноны (**XIII**) и р-цией **XIII** по Манниху с триоксиметиленом (**XIV**) и хлоргидратом соответствующего основания; **VI** и **VII** — конденсацией 4-алкоксифенолов (**XV**) с 1-хлор-2-морфолино- (или пиперидино)-этаном (**XVI**) в присутствии C_2H_5ONa; **VIII** и **IX** — взаимодействием эквимолярных кол-в соответствующих эфиров *п*-оксибензойной к-ты (**XVII**) с хлоргидратом **XVI** или $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ в присутствии K_2CO_3. Отмечено, что одновременное наличие в молекуле исследованных соединений остатка морфолина и *н*-C_7H_{15}-группы в некоторых случаях повышают их физиологич. активность. К 0,125 моля **XI** в 40 *мл* C_6H_6 добавляют 0,125 моля **X** в 30 *мл* C_6H_6, кипятят 10—12 час., продукт растворяют в 100 *мл* воды, подщелачивают р-ром K_2CO_3, извлекают эфиром, в р-р пропускают HCl и получают **I** (указаны выход в % и т. пл. (разл.; из сп.) в °С): **Iа**, 53, 185; **Iб**, 71,5, 166; **Iв**, 82, 160; **Iг**, 46, 155; **Iд**, 68, 155. 0,4 моля **XII**, 60 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* $ZnCl_2$ кипятят 30 мин., смешивают с 0,1 *л* воды, к органич. слою приливают 150 *мл* эфира, перегоняют и получают **XIII** (указаны алкил, выход в %, т. кип. и т. пл. в °С): *н*-C_6H_{13}, 86, 147—148/3 *мм*, —; *н*-C_7H_{15}, 58, 166—167/3 *мм*, 45; *н*-C_8H_{17}, 74,5, 166—167/2 *мм*, 32; *н*-$C_{10}H_{21}$, 59, 194—195/4 *мм*, 37. К р-ру 0,05 моля **XIII** и 0,05 моля хлоргидрата морфолина (пиперидина или *м*- или *п*-метилпиперидина) в 15 *мл* спирта добавляют 2,3 *г* **XIV**, кипятят 3 часа, добавляют еще 1,5 *г* **XIV**, кипятят 1 час, отгоняют спирт и получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IIа**, —, 172; **IIб**, 43, 155; **IIв**, 37, 151; **IIг**, 24, 140; **IIд**, 26, 142; **IIIа**, 79, 196; **IIIб**, 12, 181; **IIIв**, 31, 160; **IIIг**, 47, 160; **IIIд**, 10,5, 159; **IIIе**, 49, 149; **IVа**, 46, 186; **IVб**, 35, 164; **IVв**, 41, 161; **V**, 51, 151. К 0,02 моля **XV** в р-ре C_2H_5ONa (из 0,46 *г* Na в 50 *мл* сп.) добавляют 0,02 моля **XVI**, кипятят 1 час, отделяют осадок, отгоняют спирт, остаток растворяют в 0,2 *л* эфира, в р-р пропускают HCl и получают **VIа**, 91, 198; **VIб**, 98, 171; **VIв**, 22, 186; **VIг**, 98, 190; **VIд**, 85, 188; **VIIа**, 58, 178; **VIIб**, 77, 177; **VIIв**, 44, 167; **VIIг**, 63, 170; **VIIд**, 47, 164. К р-ру 0,2 моля **XVII** в 0,1 *л* метилэтилкетона добавляют 0,2 моля хлоргидрата **XVI** [или $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$] и 0,4 моля K_2CO_3, кипятят 16 час., приливают 150 *мл* воды и получают **VIIIа**, 58, 149; **VIIIб** (гигроскопичен); **VIIIв**, 29, 81; **VIIIг**, 37, 72; **VIIIд**, 34, 76; **IXа**, 65, 193; **IXб**, 63, 183; **IXв**, 74, 141; **IXг**, 61, 153; **IXд**, 56, 154; **IXе**, 51, 152; **IXж**, 78, 154. См. также РЖХим, 1957, 51213. Д. Витковский

54344. Окисление *п*-цимола азотной кислотой и воздухом. Имото, Хуан Цин-юнь, Мотояма, Яманиси (*p*-シメンの硝酸空氣酸化について．井本稔，黄慶雲，本山巖，山西章郎），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 3, 376—377 (японск.)

Изучено окисление *п*-цимола (I) посредством HNO_3 в воздухе с целью подбора оптимальных условий образования терефталевой к-ты (II). При окислении I в течение 10 час. посредством 55%-ной HNO_3 при 100—110° с одновременным пропусканием воздуха со скоростью 230—232 *л/час* в присутствии V_2O_5 (молярное отношение I : HNO_3 = 1 : 12) выход II составляет 25—25,4%. Снижение молярного отношения I : HNO_3 до 1 : 9 (скорость пропускания воздуха 135 *л/час*, т-ра 94—106°) приводит к снижению выхода II до 8% с одновременным увеличением выхода *п*-толуиловой к-ты (III) до 82,2%. Повышение конц-ии HNO_3 до 60% увеличивает выход II до 31%. Использование в качестве добавок MoO_3, MnO_2 не повышает выход II. При окислении I 65%-ной HNO_3 в присутствии MoO_3 или MoO_3-V_2O_5 в 50%-ной H_2SO_4 выход II снижается до 10—13% и выход III повышается до 78—89%. Окисление III посредством 60%-ной HNO_3 (105—110°, 24 часа) дает всего 4,5% II (выделена в виде диметилового эфира), однако добавка метанола к окисляемой смеси повышает выход II (в виде диметилового эфира) до 39%. Диметиловый эфир III удается окислить 60%-ной HNO_3 (80—90°, 12 час.) до диметилового эфира II с выходом 70%. Л. Яновская

54345. Синтез терефталевой кислоты окислением *п*-ксилола посредством $MnO_2 + H_2SO_4$. Асанаги, Мидзутани (*p*-キシロールのMnO_2-H_2SO_4酸化によるテレフタル酸の合成．麻薙悦男 ，水谷久一），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 690—692 (японск.)

Изучено влияние кол-ва MnO_2, кол-ва и конц-ии H_2SO_4, т-ры (60—90°) и времени (1,5—10 час.) на выход терефталевой к-ты (I) при окислении *п*-цимола (II). Оптим. выход I (73,5%) получен при использовании на 1 моль II 9 молей MnO_2, 3,5 ч. (на MnO_2) 70%-ной H_2SO_4, при ведении процесса при 60° 3 часа, затем при 90° 10 час. Одновременно образуется 1,3—1,8% *п*-$CH_3C_6H_4COOH$ (III). В качестве катализаторов могут быть равным образом использованы NH_4VO_3, HgO, CrO_3, Pb_3O_4 и V_2O_5; в последнем случае при ведении процесса при 90° резко увеличивается выход III (27,2%). Высокие выходы (30—41%) III получаются также при работе без катализатора. Л. Яновская

54346. Синтез терефталевой кислоты из *п*-цимола окислением под давлением. Одайра, Тории, Ямамото, Цуцуми (*p*-シメンの加壓酸化によるテレフタル酸の合成．大平愛信，鳥居忠彦，山本隆造，堤繁），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc.

Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 722—723 (японск.)

На выход терефталевой к-ты (I) при окислении *п*-цимола (II) посредством O_2 в водн. эмульсии (эмульгатор — стеарат Na) в щел. среде влияют природа щел. агента (Na_2CO_3 или NaOH), природа катализатора (перекись бензоила, нафтионат Co, порошок Cu в смеси с перекисью бензоила, Fe_2O_3, V_2O_5), давление (10—40 *ат*) и т-ра (70—180°). Оптим. выход (62%) I получен при окислении 40 *мл* II в 132 *мл* воды + 30 *г* NaOH + 0,3 *г* эмульгатора в присутствии 3 *г* Fe_2O_3 при 20 *ат* и 160° в течение 15,3 часа. Одновременно образуется *п*-метилацетофенон, выход 10,4%.

Л. Яновская

54347. α,α-Дифенилнонандикарбоновая и α,α-дифенилдекандикарбоновая кислоты. Сальмон-Леганьер, Неве (Les acides α,α-diphénylundécanedioïque et α,α-diphényldodécanedioïque. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2088—2090 (франц.)

Синтезированы $HOOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_8COOH$ (I) и $HOOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_9COOH$ (II) по разработанному ранее (см. РЖХим, 1956, 43122; 61483) общему методу получения α,α-дифенилдикарбоновых к-т (ДК). На примерах I и II подтверждена закономерность понижения т-р плавления ДК с увеличением числа атомов C. Конденсацией натрмалонового эфира с $Br(CH_2)_7Br$ (III) получен $Br(CH_2)_7CH(COOC_2H_5)_2$, т. кип. 140°/13 *мм*, 120°/1 *мм*, который под действием HBr превращен в $Br(CH_2)_8COOH$, т. пл. 36°; $Br(CH_2)_8COOC_2H_5$, т. кип. 150—153°/1 *мм*. Последний, при взаимодействии с $(C_6H_5)_2C(CN)Na$ (IV), дает $(C_6H_5)_2CCN(CH_2)_8COOC_2H_5$, т. пл. 43—44°, т. кип. 227°/0,5 *мм*, омылением которого получена I с выходом 25% (считая на III), т. пл. 113—114°; диметиловый эфир, т. кип. 225—228°/0,5 *мм*. Из $Br(CH_2)_9Br$ (V) получен $Br(CH_2)_9CN$, т. кип. 174—178°/11 *мм*, который под действием IV превращен в $(C_6H_5)_2CCN(CH_2)_9CN$, т. кип. 260°/0,5 *мм*. Ступенчатым гидролизом последнего получены $(C_6H_5)_2CCN(CH_2)_9COOH$, т. пл. 67°, и затем II с выходом 29% (считая на V), т. пл. 109—110°; диметиловый эфир II, т. кип. 230—235°/0,5 *мм*.

П. Аронович

54348. Об отделении примеси, затрудняющей нитрование 1,3-дифенилпропана. Цеханский Р. С., Уч. зап. Чувашск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 5, 85—94

1,3-дифенилпропан (I), получаемый по Фриделю — Крафтсу из 1-хлор-3-бромпропана (II), содержит ~5% не отделяющейся при перегонке примеси, которая может быть разложена нагреванием I при 290°, после чего перегоняется чистый I, идентичный продукту, получаемому восстановлением дибензоилкетона по Кижнеру. При нитровании I нитрующей смесью образуется тетранитропроизводное, т. пл. 164°; при нитровании же I конц. HNO_3 в CH_3COOH получается 4,4′-динитро-(III) и (вероятно) 2,4′-динитро-(IV) производные; строение III доказано окислением хромовой смесью в присутствии HCl в *п*-нитробензойную к-ту (V); из IV в аналогичных условиях образуется близкое к теоретич. кол-во V, но орто-изомера не получается, возможно, вследствие пространственных препятствий. Получающаяся при перегонке I фракция т. кип. 151—164/2 *мм* нитруется в некристаллизующееся в-во. К 0,33 моля II в 0,3 *л* C_6H_6 добавляют (2 часа, 11—17°) 58,2 *г* $AlCl_3$, смесь нагревают 3 часа при 80°, продукт (выход 18,4%, т. кип. 151—154°/2 *мм*) нагревают при 299—300°, перегоняют и получают I, т. кип. 293°, 140°/2 *мм*, $n^{15}D$ 1,5675. 19,6 *г* I в 10 *мл* CH_3COOH нитруют при 20° 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) в 10 *мл* CH_3COOH, оставляют на 8 час., смешивают с водой и получают III, выход 10%, т. пл. 145° (из хлф.); из маточного р-ра выделяют IV, выход 13,8%, т. пл. 79° (из бал.).

Д. Витковский

54349. Восстановление ароматических нитросоединений гидразином. Кубота, Нара, Онниси (芳香族ニトロ化合物のヒドラジンによる還元．久保田晴壽，奈良賢一，大西茂　），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 7, 801—804 (японск.)

При нагревании $C_6H_5NO_2$ с 80%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ (I) в спирт. р-ре в присутствии порошка Cu или Fe при 100°, 3—4 часа образуется анилин с выходом 71,4—76,7%. Zn и Al в тех же условиях не имеют каталитич. активности. Аналогичным образом проходит восстановление посредством I других мононитропроизводных (даны исходное в-во, оптимальный катализатор, конечный продукт, максим. выход в %): *о*-нитротолуол, Fe, *о*-толуидин, 92,8; *м*-нитротолуол, Cu, *м*-толуидин, 80,1; *п*-нитротолуол, Fe; *п*-толуидин, 56,3; *о*-нитрофенол, Cu, *о*-аминофенол, 89,2; *м*-нитрофенол, Cu, *м*-аминофенол, 76,5; *п*-нитрофенол, Cu, *п*-аминофенол, 76,5; *м*-нитробензойная к-та, Cu, *м*-аминобензойная к-та, 37. Арома-тич. полинитросоединения частично восстанавливаются посредством I в тех же условиях (даны исходное в-во, катализатор, конечный продукт, выход %): *м*-динитробензол (р-ция идет при ~20° 5 час.), Cu, *м*-нитроанилин, 36,5; 2,4-динитротолуол, Cu, 2-нитро-4-аминотолуол, 36,1; 2,4-динитрофенол, Cu, 4-нитро-2-аминофенол, 74,8; пикриновая к-та, Cu и Fe, пикраминовая к-та, 74,8 (Cu), 88,7 (Fe).

Л. Яновская

54350. Синтез и превращения виниловых эфиров этаноламинов. Сообщение 8. Виниловые эфиры β-(диметиламино)этанола и β-(2,5-дихлорфениламино)этанола. Шостаковский М. Ф., Чекулаева И. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 1, 75—79

$CH_2{=}CHOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (I, II — спирт) и $CH_2{=}CHOCH_2CH_2NC_6H_3Cl_2$-2,5 (III, IV — спирт) ведут себя аналогично виниловым эфирам других аминоспиртов (см. сообщение 7, РЖХим, 1956, 35857) по отношению к ионным агентам. При действии II на I образуется соответствующий ацеталь (V). При действии следов HCl III дает IV и в-во $(C_{12}H_{13}ONCl_2)_2$ (VI). При взаимодействии IV с $CH_2{=}CHOC_4H_9$ (VII) образуются $CH_3CH(OC_4H_9)_2$ (VIII) и VI в смеси с в-вом $(C_{10}H_{11}ONCl_2)_2$ (IX). 68 *г* II (т. кип. 135—136°, $n^{20}D$ 1,4300) и 7,3 *г* K-алкоголята II в 150 *мл* C_6H_6 в автоклаве под давлением C_2H_2 14—16 *ат*, нагревают 5—6 час. при 140—150°. Разгонкой выделено 24 *г* I, т. кип. 123—124°. $n^{20}D$ 1,4242, d_4^{20} 0,8377. 8,9 *г* I, 6,9 *г* II и 2—3 капли конц. HCl нагревают 15—18 час. при 95—100°. Разгонкой выделяют V, выход 4,5%, т. кип. 98,5—99°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4343, d_4^{20} 0,8952. III получают аналогично I в присутствии KOH и при 190—200°, выход 52—54%, т. кип. 135—137°/4 *мм*, 142—144°/5,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5725, d_4^{20} 1,2506. К 39,2 *г* III прибавляют 2—3 капли конц. HCl. После прекращения саморазогревания разгоняют. Получают 19,9 *г* III, 11,2 *г* неочищ. IV и из смолистого остатка изопентаном из ацетона осаждают VI. Аналогично из 26,8 *г* IV (т. пл. 49—50°) и 13 *г* VII через сутки получают 6,5 *г* C_4H_9OH, 1,6 *г* VIII, 17,6 *г* IV и смесь VI и IX.

В. Беликов

54351. О некоторых β-замещенных амидах жирных кислот, обладающих местноанестезирующим действием. Смит, Хофштеттер (Über einige β-substituierte Fettsäureamide mit lokalanästhetischer Wirkung. Smith A. E. Wilder, Hofstetter Emil), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 5, 1085—1095 (нем.; рез. англ.)

В продолжение прежних работ (Hofstetter E., Nature, 1952, **170**, 980; РЖХим, 1954, 37613) по поискам возможных местноанестезирующих средств синтезированы β-замещ. амиды жирных к-т общей ф-лы $RCOCH_2CR'R''R'''$ (I), где R′ = H или CH_3, R″ = CH_3, C_2H_5 или C_3H_7, R‴ = $N(C_2H_5)_2$, NC_5H_{10}, $NC_5H_9CH_3$-2 или NC_4H_8O. I получают присоединением аминов к соответствующим $RCOCH{=}CR'R''$ (II) или действием аминов на $RCOCH_2CHR'R''$ (III), где R = Cl или Br, R″ = CH_3, C_2H_5

или C_3H_7. II синтезируют из ароматич. аминов и $ClCOCH{=}CR'R''$. При действии $(C_6H_5)_2NH$ (IV) и $CH_3CH{=}CHCOCl$ (V) вместо ожидаемого $(C_6H_5)_2NCO$-$CH{=}CHCH_3$ получается III, R = $(C_6H_5)_2NCOCH_2CHClCH_3$ (IIIa). Образование II, R = C_6H_5, R' = H, R'' = CH_3 (IIa), при взаимодействии III, R = C_6H_5, R' = Br, R'' = CH_3 (IIIб), и $(C_2H_5)_2NH$ (VI) авторы объясняют повышенной кислотностью α-H-атома в IIIб. При кипячении 1 моля IIIa (R' = Br) или III, R = 2,4-$Cl_2C_6H_3$-NH, R' = Br, R'' = CH_3 (IIIв), с 2 молями пиперидина (VII) в C_6H_6 образуется I, R = C_6H_5NH, или I, R = 2,4-$Cl_2C_6H_3NH$ (Ia), R' = H, R'' = CH_3, R''' = NC_5H_{10}, вместе с небольшим кол-вом IIa или II, R = 2,4-Cl_2-C_6H_3NH, R' = H, R'' = CH_3 (IIб). Здесь вначале происходит отщепление HBr, затем присоединение амина: при кипячении 15 мин. IIIв с VII получают IIб с выходом ~94% и ~5% Ia, но при кипячении 4 часа выделяют IIб с выходом ~10% и Ia с выходом ~90%. В противоположность VII $(C_2H_5)_2NH$ и 2-метилпиперидин (VIII) не присоединяются к II, R = 2,4-$Cl_2C_6H_3NH$, R' = H, R'' = C_3H_7; VIII не реагирует с IIб; 2-метил-5-этилпиперидин в отличие от VI, VII, VIII и морфолина (IX) не вступает в р-цию с IIa. Из названных аминов лучше всех присоединяется VII. При попытке провести р-цию 2-хлор-4-N-кротониламинохинолина с VII вместо ожидаемого 2-хлорпроизводного образуется 2-пиперидил-4-(β-пиперидилбутириламино)-хинолин. К 81 *г* 2,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$ в 500 *мл* ацетона и 81 *г* Na_2CO_3 при 15—25° прибавляют 52,3 *г* V; выдерживают 15 мин. при 30—35°, выливают в воду, подкисляют HCl, осадок высушивают, получают IIб, выход 91%, т. пл. 156—157° (из сп.). Аналогично получены II (приведены R, R', R'', выход в %, т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации): C_6H_5NH, H, C_2H_5, 60, 69, бзл.+ петр. эф.; C_6H_5NH, H, C_3H_7, 95, 102—103, водн. сп.; C_6H_5NH, CH_3, CH_3, 66, 129—130, сп.; 4-ClC_6H_4NH, H, CH_3, 84, 171—172, сп.; 2-ClC_6H_4NH, H, CH_3, 87, 107—108, сп.; 3-ClC_6H_4NH, H, CH_3, 73, 94—95, бзл.; 2,4-$Cl_2C_6H_3NH$, H, C_3H_7, 89, 98, CH_3OH; 2,5-$Cl_2C_6H_3NH$, H, CH_3, 35, 153, сп.; 2,6-$Cl_2C_6H_3NH$, H, CH_3, 36, 199, ацетон; 4-BrC_6H_4NH, H, CH_3, 83, 168, водн. сп.; 4-$C_2H_5OC_6H_4NH$, H, C_3H_7, 72, 95, водн. сп.; $C_6H_{12}NH$, H, CH_3, 84, 133—134, сп.; $C_5H_{10}N$, H, CH_3, 61, —, — (по окончании р-ции р-р подвергают перегонке, т. кип. 93°/0,6 *мм*); 2-хлор-4-хинолиламино-, H, CH_3, 38, 171—173, сп. (в диоксане 2 часа при 90—100°). Аналогично II получены 2,4-$Cl_2C_6H_3NHCOCH_2Cl$ (X), выход 80%, т. пл. 102° (из CH_3OH), 4-$ClC_6H_4NHCOCH_2Cl$ и $C_6H_5NHCOCH_2Cl$. К 8,1 *г* 2,4-$Cl_2C_6H_3NH_2$ в 30 *мл* ацетона и 9 *г* Na_2CO_3 прибавляют при ~20° 9,3 *г* $CH_3CHBrCH_2$-COCl, через 15 мин. выливают в воду, подкисляют, получают IIIв, выход 87%, т. пл. 104° (из водн. CH_3OH). 2,5 *г* IIIв, 30 *мл* C_6H_6 и 1,4 *г* VII кипятят 4 часа, охлаждают до ~10°, осадок промывают водой, получают IIб, выход 9,2%; маточный р-р разбавляют петр. эфиром, извлекают разб. HCl, подщелачивают, выход Ia 90,6%. 100 *г* IIб и 170 *мл* VII кипятят 1—2 часа, отгоняют VII в вакууме, остаток выливают в 500 *мл* воды с 40 *мл* ~10 н. HCl; фильтрат подщелачивают 50 *мл* конц. NaOH, кристаллы промывают водой, высушивают, получают Ia, выход 87%, т. пл. 85—87° (из петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 165—166° (из основания в $CH_3COOC_2H_5$ прибавлением 8 н. спирт. HCl). Другие I, R''' = NC_5H_{10}, $NC_5H_9CH_3$-2 и NC_4H_8O, были получены аналогично кипячением или нагреванием при 150—160° 15 час. или 8—15 час. в автоклаве; основание (ОС) в эфире переводят в ХГ. Получены I (приведены ХГ или ОС, R, R', R'', R''', выход в %, т. пл. в °C, р-ритель перекристаллизации): ХГ, C_6H_5NH, H, CH_3, NC_5H_{10}, 40, 212—213, сп.+ $CH_3COOC_2H_5$; ХГ, C_6H_5NH, H, C_2H_5, NC_5H_{10}, 67, 185, ацетон + $CH_3COOC_2H_5$; ОС, C_6H_5NH, H, C_3H_7, NC_5H_{10}, (Iб); 26, 106—107, водн. сп. ОС, C_6H_5NH, CH_3, CH_3, NC_5H_{10}, 13, 108—109, водн. сп.; ХГ, C_6H_5NH, H, CH_3, $NC_5H_9CH_3$-2, 35, 202, водн. CH_3OH; ХГ, C_6H_5NH, H, CH_3, NC_4H_8O, 84, 127, сп.+ эф.; ХГ, 4-ClC_6H_4NH, H, CH_3, $N(C_2H_5)_2$, 23, 133—137, сп.+ $CH_3COOC_2H_5$; ОС, 4-ClC_6H_4NH, H, CH_3, NC_5H_{10}, 71, 105—107, сп.; ХГ, 4-ClC_6H_4NH, H, CH_3, $NC_5H_9CH_3$-2, 9, 211, сп.+ эф.; ОС, 2-ClC_6H_4NH, H, CH_3, NC_5H_{10}, 71, 85—86, сп.; ОС, 3-ClC_6H_4NH, H, CH_3, NC_5H_{10}, 49, 115—116, ацетон; ХГ, 2,4-$Cl_2C_6H_3NH$, H, CH_3, NC_4H_8O, 73, 169, сп.+ эф.; ОС, 2,4-$Cl_2C_6H_3NH$, H, CH_3, $N(C_2H_5)_2$, 50, 70—72, петр. эф.; ХГ, 2,4-$Cl_2C_6H_3NH$, H, C_3H_7, NC_5H_{10}, 34, 166, CH_3OH + + эф.; ОС, 2,5-$Cl_2C_6H_3NH$, H, CH_3, NC_5H_{10}, 46, 111—112, ацетон; ОС, 2,6-$Cl_2C_6H_3NH$, H, CH_3, NC_5H_{10}, 57, 92, эф.+ + петр. эф.; ОС, 4-BrC_6H_4NH, H, CH_3, NC_5H_{10}, 80, 122, водн. сп.; ХГ, 4-BrC_6H_4NH, H, CH_3, $N(C_2H_5)_2$, 19, 149, сп.+ эф.; ХГ, 4-$C_2H_5OC_6H_4NH$, H, C_3H_7, NC_5H_{10}, 13, 166, сп.+ эф.; ОС, $C_6H_{11}NH$, H, CH_3, NC_5H_{10}, 63, 86—88; петр. эф.; ХГ, $C_5H_{10}N$, H, CH_3, NC_5H_{10}, 63, 210—215, сп.+ + $CH_3COOC_2H_5$; ОС, 2-пиперидил-4-хинолинамино, H, CH_3, NC_5H_{10}, 59, 149—150, ацетон. 17 *г* IV и 11 *г* V в 70 *мл* абс. эфира нагревают 4 часа в автоклаве при 100—120°, эфир удаляют, остаток промывают разб. NaOH, разб. HCl и водой, получают IIIa, выход 66,5%, т. пл. 127—128° (из сп.). 12 *г* IIIa и 50 *мл* VII кипятят ~12 час., избыток VII отгоняют, остаток выливают в разб. HCl, фильтрат подщелачивают, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, высушивают и прибавлением 3 *мл* 8 н. спирт. HCl выделяют ХГ I, R = $N(C_6H_5)_2$, R' = H, R'' = CH_3, R''' = NC_5H_{10}, выход 48%, т. пл. 187—188° (из сп.+ эф.). 12 *г* X, 50 *мл* спирта и 10 *г* VIII кипятят ~12 час., выливают в воду, экстрагируют эфиром, из экстракта выделяют ХГ 2,4-$Cl_2C_6H_3NHCOCH_2NC_5H_9$-2', выход 89%, т. пл. 185° (из CH_3OH). Аналогично получены ХГ 4-$ClC_6H_4NHCOCH_2N$-$C_5H_9CH_3$-2', выход 66%, т. пл. 213° (из CH_3OH + эф.), и $C_6H_5NHCOCH_2NC_5H_9CH_3$-2', выход 88%, т. пл. 183° (из CH_3OH + эф.). Введение Cl в бензольное ядро (вместо H или алкоксигруппы) в II, R = $N(C_2H_5)_2$ или NC_5H_{10}, несколько повышает инфильтрационную (ИА) и поверхностную (ПА) активность I. Остаток IX в качестве R''' вместо VI или VII значительно понижает местноанестетич. действие (МАД). Остаток VIII в качестве R''' значительно повышает ИА и ПА в случае R = C_6H_5NH, но уменьшает действие при введении Cl в ядро. При удлинении цепи R'' усиливаются одновременно и ПА и токсичность. При введении Cl или C_2H_5O-группы в ядро Iб МАД сильно падает. Производные CH_3COOH почти лишены МАД. В. Скородумов

54352. Синтез некоторых метильных аналогов дезаминотироксина. Хараш, Калфаян, Артерберри (The synthesis of some methyl analogs of desaminothyroxine. Kharasch Norman, Kalfayan Sarkis H., Arterberry J. Douglas), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 925—928 (англ.)

Синтезирован дезаминотироксин (I) и его метильные аналоги: 3,5-J_2-4-(4'-HO-5'-J-3'-$CH_3C_6H_2O$)C_6H_2R (II), 3,5-J_2-4-(4'-HO-5'-J-2'-$CH_3C_6H_2O$)COOH (III) и 3,5-J_2-4-(3',5'-$(CH_3)_2$-4'-HOC_6H_2O)C_6H_2R (IV), где R = $C_6H_2CH_2$-COOH. 0,017 моля 4-HO-3,5-$(NO_2)_2C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$ (V), 0,017 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (VI) и 80 *мл* NC_5H_5 нагревают при ~100° 15 мин., прибавляют 0,072 моля 4-$CH_3OC_6H_4OH$ и кипятят 1 час, удаляют р-ритель в вакууме, получают 3,5-$(NO_2)_2$-4-(4'-$CH_3OC_6H_4O$)$C_6H_2CH_2$-$CH_2COOC_2H_5$, выход 80%, т. пл. 102—103°; его восстанавливают, полученный диамин диазотируют и йодируют до 3,5-J_2-4-(4'-$CH_3OC_6H_4O$)$C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, выход 66%, т. пл. 76° (из водн. сп.), который кипятят 2 часа с 20 *мл* CH_3COOH и 47%-ной HJ (1 : 1), получают 3,5-J_2-4-(4'-HOC_6H_4O)$C_6H_2CH_2CH_2COOH$, выход 90%, т. пл. 248—249°; к 1,5 *г* последней в 40 *мл* 25% CH_3NH_2 за 30 мин. прибавляют 2,8 *мл* 2 н. J_2 в NaJ при < 10°, размешивают 1 час, подкисляют 15%-ной HCl, получают I, выход 60%, т. пл. 213—215° (из водн. ацетона). 0,014 мо-

ля **V**, 0,014 моля **VI** и 100 *мл* NC_5H_5 нагревают при ~100° 10 мин., прибавляют 0,056 моля 3-CH_3-4-CH_3O-C_6H_3OH (**VII**) и кипятят 1 час, остаток после удаления р-рителя в вакууме растворяют в 85 *мл* 70%-ного спирта (уголь), получают 3,5-$(NO_2)_2$-4-(4′-CH_3O-3′-$CH_3C_6H_3O$)-$C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, выход 64%, т. пл. 75—76° (из сп.); 5,2 ммоля последнего в 100 *мл* CH_3COOH гидрируют (~20°, ~1,75 *ат*, 0,5 *г* 10%-ного Pd/C), фильтрат прибавляют за 45 мин. при —5° к H_2SO_4 + CH_3COOH (по 80 *мл*) и 2,2 *г* $NaNO_2$, через 1 час р-р выливают в р-р 7 *г* J_2, 10 *г* NaJ и 1 *г* NH_2CONH_2 в 300 *мл* воды с 100 *мл* $CHCl_3$; через 2 часа $CHCl_3$-слой отделяют, водн. слой экстрагируют $CHCl_3$, экстракты обесцвечивают $NaHSO_3$, р-ритель удаляют, остаток в 60 *мл* C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3, промывают 10%-ным р-ром CH_3OH в C_6H_6, получают 3,5-J_2-4-(4′-CH_3O-3′-$CH_3C_6H_3O$)-$C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, выход 71%, т. пл. 85—86° (из абс. сп.); 2 *г* последнего кипятят с 20 *мл* CH_3COOH + 47%-ная HJ (1 : 1), получают 3,5-J_2-4-(4′-HO-3′-$CH_3C_6H_3O$)$C_6H_2CH_2CH_2COOH$, выход ~100%, т. пл. 195—196° (из сп.), 1 *г* которой растворяют в 25 *мл* 25%-ного CH_3NH_2, при < 20° за 15 мин. прибавляют 2,5 *мл* 2 н. J_2 в KJ, размешивают 1 час, подкисляют 15%-ной HCl, осадок **II** растворяют в NH_4OH и переосаждают HCl, выход 77%, т. пл. 184—188° (из 70% сп.). Подобно вышеописанному, из **V** и 2-CH_3-4-$CH_3OC_6H_3OH$ (**VIII**) получают 3,5-$(NO_2)_2$-4-(4′-CH_3O-2′-$CH_3C_6H_3O$)$C_6H_2CH_2CH_2COOн$, выход 70%, т. пл. 97—98°; ее превращают в 3,5-J_2-4-(4′-CH_3O-2′-$CH_3C_6H_3O$)-$C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, выход 68%, т. пл. 121—122°, а затем в 3,5-J_2-4-(4′-HO-2′-$CH_3C_6H_3O$)-$C_6H_2ᴗH_2CH_2COOH$, выход 95%, т. пл. 228—229° (из сп.), и, наконец (йодирование в 20 *мл* 33%-ного $C_2H_5NH_2$), в **III**, который очищают переосаждением HCl из р-ра в NaOH, выход 74%, т. пл. 179—184°. Аналогично 3,5-$(NO_2)_2$-4-$HOC_6H_2CH_2CH_2COOH$ (**IX**) и **VII** дают 3,5-$(NO_2)_2$-4-(3′,5′-$(CH_3)_2$-4′-$CH_3OC_6H_2O$)$C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, выход 76%, т. пл. 115—116° (из сп.), который переводят в 3,5-J_2-4-(3′,5′-$(CH_3)_2$-4′-$CH_3OC_6H_2O$)$C_6H_2CH_2CH_2COOC_2H_5$, выход 76%, т. пл. 84°, а затем в **IV**, выход 87%, т. пл. 217—219°. 0,33 моля 4-HOC_6H_4CHO, 0,78 моля CH_3COONa и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 24 часа, охлаждают до 100°, выливают в 1 *л* 15%-ного NaOH, за 3—4 часа прибавляют 69 *г* скелетного Ni (65—75°), нагревают 2 часа при ~100° (очищают С), подкисляют HCl, экстрагируют эфиром 4-$HOC_6H_4CH_2CH_2COOH$ (**X**), т. кип. 155—165°/1—2 *мм*, выход 21 *г*, т. пл. 129—130° (из бзл. + петр. эф.). 27,8 *г* **X** нитруют по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 3813), выход **IX** 80%, т. пл. 135—136°, **V**, т. пл. 73—74°. К 0,5 моля 2,5-$(HO)_2C_6H_3CH_3$, 1,25 моля NaOH и 350 *мл* при 10° прибавляют порциями 0,6 моля $(CH_3)_2SO_4$, размешивают 1 час, экстрагируют эфиром, водн. слой сильно подкисляют, экстрагируют эфиром, удаляют эфир, остаток перегоняют при 240—250°, охлаждают до 10°, отделяют **VIII**, выход 37,6%, т. пл. 71—72°; из фильтрата выделяют **VII**, выход 35%, т. кип. 240—245°, т. пл. 44°. **VII** получен также р-цией Элбса с выходом 10—15%. 3,5-$(CH_3)_2$-4-$CH_3OC_6H_2OH$ получен окислением 2,6-$(CH_3)_2CH_3OH$ персульфатом по Элбсу и метилированием промежуточного сульфата. В. Скородумов

54353. Синтез замещенных этилендиаминов по реакции Гофмана. Каневская С. И., Яскина Д. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 68—72

Синтезированы 4-метокси- (I) и 3,4-метилендиоксифенилэтилендиамин (II). I (аналогично и II) получают следующим путем: 4-$CH_3OC_6H_4CHNH_2CH_2COOH$ (III), полученную по Родионову, бензоилируют, через эфир или хлорангидрид приходят к 4-$CH_3OC_6H_4CH(NHCOC_6H_5)CH_2CONH_2$ (**IV**, **IVa** — к-та), который при расщеплении по Гофману дает 5-(4-метоксифенил)-глиоксалидон (V) наряду с 5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксдиазолоном-2 (VI). Гидролиз **V** приводит к дихлоргидрату (ДХГ) **I**. Показано, что ДХГ **II** вызывает увеличение кровяного давления у кошек и кроликов. ДХГ **I** не активен. К 7,5 *г* **III** в 10%-ном KOH при взбалтывании и охлаждении прибавляют по каплям 16,13 *г* C_6H_5COCl и 10,32 *г* KOH в 100 *мл* воды, затем добавляют 300 *мл* эфира и HCl до кислой р-ции, через 5 час. отфильтровывают **IVa**, выход 94%, т. пл. 200—201°. Аналогично получают 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH(NHCOC_6H_5)CH_2COOH$ (**VII**), выход 70%, т. пл. 196—197° (из водн. сп.). 4 *г* **IVa** и 2,8 *мл* $SOCl_2$ нагревают при 38—40° 4 часа, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, хлорангидрид растворяют в абс. $CHCl_3$, приливают к $CHCl_3$, насыщ. NH_3, через 12 час. отфильтровывают **IV**, выход 97,8%, т. пл. 258—259° (из сп.). **IV** получают также через этиловый эфир **IVa** (т. пл. 120,5—121,5° (из сп.)), выход 55%. Аналогично получают амид **VII**, выход 88%, т. пл. 266—267° (из сп.). К р-ру KBrO (5,83 *г* KOH, 28 *мл* воды и 0,9 *мл* Br_2) прибавляют 2,5 *г* **IV**, встряхивают до полного растворения, нагревают при 80° 6 мин., отфильтровывают **V**, выход 0,75 *г*, т. пл. 149—150° (из воды). Фильтрат подкисляют HCl, полученное в-во обрабатывают водяным паром, остаток кристаллизуют из 50%-ного спирта, выход **VI** 0,17 *г*, т. пл. 179—180°. Аналогично получают 5-(3,4-метилендиоксифенил)-глиоксалидон, выход 56%, т. пл. 212—213° (из воды), и 5-(3,4-метилендиоксифенил)-1,3,4-оксидиазолон-2, т. пл. 242—243° (из водн. сп.). 0,5 *г* **V** и 25 *мл* HCl (1 : 2) нагревают на водяной бане 1 час 45 мин., выпаривают, остаток растворяют в воде, фильтрат упаривают досуха, ДХГ **I** переосаждают абс. эфиром из абс. спирта, выход 80,4%. Аналогично получают ДХГ **II**, выход 81%. М Карпейский

54354. Получение α-(N-*o*-ацилоксибензилиден)-амино-β-трихлорэтанолов и ацилирование α-(N-*o*-оксибензилиден-амино-β-трихлорэтанола. Спасов, Иванов (Върху получаването на α-(N-ортоаци лобензилиден)-амино-β-трихлоретаноли и ацилирането на α- (N-ортоксибензилиден)- амино- β-трихлоретанола. Спасов Ал., Иванов Ив.). Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1956, 4, 3—10 (болг., рез. русск., нем.)

При р-ции *o*-$ROC_6H_4CH{=}NCHOHCCl_3$ (I), R = H, с ангидридами к-т в эфире при 20° ацилируется фенольный гидроксил и образуются I, R = ацил (II). Этим путем получены II, где R = CH_3CO (**IIa**), $(CH_3)_2CHCO$ (**IIб**) и C_6H_5CO (**IIв**), строение которых подтверждено на примерах **IIa — в**, полученных конденсацией ацетильного или бензоильного производных салицилового альдегида с небольшим избытком $Cl_3CCH(OH)NH_2$ (**III**) в эфире при ~0°; р-цией $(CH_3)_2CHBrCOOC_6H_4CHO$-2 с **III** в C_6H_6 получен **II**, где R = $(CH_3)_2CHBrCO$, выход 55%, т. пл. 185° (из сп.). **IIa — в** устойчивы к разб. к-там и щелочам и обладают слабым снотворным действием. 0,01 моля **I** и 0,01—0,03 моля $(R'CO)_2O$ в 15 *мл* эфира оставляют на 10—12 час. при 20° и отделяют (указаны выход в % и т. пл. в °С (из сп.); **IIa**, 62, 159—160; **IIб**, 72, 166—166,5; **IIв** (кипячение 30 мин.), 70, 162. Д. Витковский

54355. Об N-основаниях Манниха. Сообщение VI. Гидроксиламины в реакции Манниха. Хельман, Тейхман (Hydroxylamine in der Mannich-Reaktion. Uber N-Mannich Basen. VI. Mitt. Hellmann Heinrich, Teichmann Karl). Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1134—1147 (нем.)

Исследовалось аминометилирование C_6H_5NHOH (I), *n*-$CH_3C_6H_4NHOH$ (II), $C_6H_5CH_2NHOH$ (III), CH_3NHOH (IV), $C_6H_5CH_2NHOCH_2C_6H_5$ (V), $NH_2OCH_2C_6H_5$ (VI), $C_6H_5CONHOH$ (VII), $CH_3CONHOH$ (**VIII**) и $C_6H_5SO_2NHOH$ (IX) действием CH_2O и пиперидина (X), морфолина (XI), диэтиламина (XII), $(CH_3)_2NH$ (XIII) или пиперазина (XIV). Р-ция идет по NH-группе **I—III**

и **VII — IX** с образованием промежуточных соединений типа $C_6H_5N(OH)CH_2N <$ и последующим отщеплением **X — XIV**, с образованием N-окиси непредельного амина типа $C_6H_5N(\to O){=}CH_2$ (**XV**). Последняя способна присоединять исходный **I — IX**, давая симметричное соединение типа $[C_6H_5N(OH)]_2CH_2$ (**XVI**). При стоянии на воздухе N-пиперидинометилфенилгидроксиламин (**XVII**) отщепляет воду и далее превращается в C_6H_5NC. **XV** легко димеризуется и дегидрируется, переходя в *бис*-фенилнитрон глиоксаля (**XVIII**), который образуется также из **XVI** при стоянии на воздухе (**IV**, **V** и **VI** аминометилировать не удалось). Антипирин (**XIX**) с 40%-водн. CH_2O (**XX**) и $NH_2OH \cdot HCl$ реагирует обычным образом (РЖХим, 1955, 40061), давая N,N-*бис*-(антипирилметил)-гидроксиламин (**XXI**). К 0,02 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,02 моля **XX** добавляли 2 н. NaOH до pH 6 и затем 0,02 моля **XIX**; через 12 час. (20°) смесь подкисляли HCl, экстрагировали оставшийся **XIX** $CHCl_3$, подщелачивали водн. слой, снова экстрагировали $CHCl_3$ и выделяли **XXI**, т. пл. 171,5° (из бзл.). К охлажд. смеси 1,1 *г* **I**, 5 *мл* воды и 1 *мл* **X** добавляли 0,8 *мл* **XX** и получали **XVII** с колич. выходом, т. пл. 100° (разл., из бзл.-петр. эф.). При долгом стоянии или многократной перекристаллизации из горячего бензола **XVII** превращается в **XVIII**. Аналогично **XVII** из **I**, **XI** и **XX** получен N-морфолинометилфенилгидроксиламин, выход колич., т. пл. 106—107° (разл., из бзл.-петр. эф.). Также из **I**, **XIV** и **XX** получен N,N'-*бис*-(N-фенилгидроксиламинометил)-пиперазин, т. пл. 147—148,5° (разл., из сп.). Р-ция **I** с **XII** и **XX** дает только **XVIII**. Замена **XII** и **XX** на метиленбисдиэтиламин привела к получению **XVIII** и **XVI**. Из **I** с **XIII** и **XX** либо с метиленбисдиметиламином также были получены только **XVI** или **XVIII**. Аналогично **II** с **XX** и **XII** или **XIII** образуют только *бис*-*п*-толилнитрон глиоксаля и метилен-*бис*-*п*-толилгидроксиламин. Из **II**, **XI** и **XX** получен N-морфолинометил-*п*-толилгидроксиламин, т. пл. 98—99° (разл., из хлф.-петр. эф.). Из **II**, **X** и **XX** в токе N_2 синтезирован с выходом 57,5% N-пиперидинометил-*п*-толилгидроксиламин, т. пл. 96° (из хлф.-петр. эф.). В аналогичных опытах из **III** с **XI**, **X** и **XX** выделен только $[C_6H_5CH_2N(OH)]_2CH_2$, т. пл. 115,5—116° (из CH_3OH), а из **IV** также получен $[CH_3N(OH)]_2CH_2$, т. пл. 112—113° (из сп.). **V** с **X** и **XX** не реагирует (кипячение 0,5 часа либо 7 дней при 0°), но в присутствии **XIV** образует метилен-*бис*-(O,N-дибензилгидроксиламин), т. пл. 48—49° (из сп.). Из **VI** с **XI** и **XX** (кипячение 30 мин.) выделен только исходный **VI** и $CH_2{=}NOCH_2C_6H_5$, т. пл. 108,5—109,5° (из сп.). Из 2,74 *г* **VII**, 1,6 *мл* **XX** и 1,94 *г* гексагидрата **XIV** синтезирован N,N'-*бис*-(N-бензилгидроксиламинометил)-пиперазин, т. пл. 156° (разл., из бутанола). Так же (из **IV**, **XIV** и **XX**) получен N,N'-*бис*-(N-ацетилгидроксиламинометил)-пиперазин, т. пл. 164° (разл., из сп.). Из **IX** и **XX** с **X**, **XI** и **XIII** получены $C_6H_5SO_2N(OH)$-CH_2R, где R соответственно N-пиперидил, выход колич., т. пл. 127° (разл., из сп.); N-морфолинил, выход колич., т. пл. 152° (разл. из сп.), и $(CH_3)_2N$, выход 72%, т. пл. 122° (разл., из сп.). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 58093. А. Кост

54356. Исследование в области бензальазина и его производных. 1. Действие хлористого водорода на бензальазин и его производные. Богословский Б. М., Яковенко Т. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 159—168

Действием HCl на р-ры бензальазинов, $RC_6H_4CH{=}$ ${=}NN{=}CHC_6H_4R$ (**Iа — м**; **а** R = H; **б** R = 3-NO_2; **в** R = 3-$N(CH_3)_2$; **г** R = 4-$N(CH_3)_2$; **д** R = 3-$N(C_2H_5)_2$; **е** R = 4-$N(C_2H_5)_2$; **ж** R = 3-OH; **з** R = 4-OH; **и** R = 3-OCH_3; **к** R = 4-OCH_3; **л** R = 3-Br; **м** R = 4-Br), пипероназальазина (**II**), ванилальазина (**III**) или 2,4,2',4'-тетраоксибензальазина (**IV**) получены хлоргидраты (указаны их т. пл. в °C): **Iа**, 148,5; **Iб**, 185,5—186; **Iв**, 186,5—187,5; **Iг**, 244; **Iд**, 188—199; **Iе**, 188—191 (разл.); **Iж**, 174,5—176; **Iз**, 240; **Iи**, 130—145; **Iк**, 166,5—167; **Iл**, 159—161; **Iм**, 221—223; **II**, 205—208; **III**, 220—225,5; **IV**, > 360 и дихлоргидраты **Iг**, 160—163 (разл.) и **Iе**, 195—196. 4,4'-динитро-, 3,5,3',5'-тетрабром- и 2,4,6,2',4'6'-гексабром (**V**)-бензальазины не присоединяют HCl. **Iе**, т. пл. 184—185° (из бзл.), **Iл**, т. пл. 160—161° и **V**, т. пл. 238,5—239,5° (из хлф.) получены нагреванием 1—2 часа при 100° водно-спирт. р-ра N_2H_4 с 2 молями соответствующего альдегида. Сделана попытка объяснить изменение окраски **Iа — м**, **II—IV** при действии на них HCl, основанная на электронных представлениях. Д. Витковский

54357. К вопросу синтеза азокрасителей на основе 4,4'-диаминодифенилмочевины. Кутепов Д. Ф., Вуколова З. Г., Ж. общ. химии. 1957, **27**, № 1, 200—201

4,4'-динитродифенилмочевина восстановлена Fe и HCl в 4,4'-диаминодифенилмочевину (**I**), выделенную из железного шлама методом флотации с C_4H_9OH. Сочетанием **I** с различными азосоставляющими, напр. с 2,8-аминонафтол-6-сульфокислотой и салициловой к-той, получены новые коричневые красители. Смесь шлама, содержащего **I**, 150 *мл* воды и 0,1 *л* C_4H_9OH, перемешивают 30 мин. при 25°, добавляют 25 *г* NaCl и из бутанольного слоя отделяют **I**, выход 98,2%. Д. Витковский

54358. Реакция между фенилдиазониевой солью и хлороформом в щелочной среде. Фуруя, Ода (ジアゾニウム塩とクロロホルムとの反應．古家義朗，小田良平），工業化學雜誌， Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 4, 485—486 (японск.)

С целью выяснения механизма р-ции изучены продукты р-ции между $C_6H_5N_2Cl$ и $CHCl_3$ в щел. среде (50°, 3 часа). Обнаружены C_6H_6, дифенил, гексахлорэтан, $C_6H_5CCl_3$ и в-во с т. пл. 234°. На основании качеств. состава продуктов р-ции для нее принят радикальный механизм. Л. Яновская

54359. Реакция между фенилдиазониевой солью и хлороформом в щелочной среде. Кодзима (ジアゾニウム塩とクロロホルムの反應．小島茂樹），工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1119—1120 (японск.)

Изучены продукты р-ции между $C_6H_5N_2Cl$ и $CHCl_3$ в присутствии водн. NaOH (15 час., ~ 20°, 1—2 часа, кипячение). В отсутствие NaOH образуются фенол и C_6H_5Cl; в присутствии NaOH (1—4 моля) фенол не образуется, кол-во C_6H_5Cl уменьшается с увеличением кол-ва NaOH, при добавке 3 и более молей NaOH C_6H_5Cl не образуется; основные продукты р-ции: C_6H_6 и гексахлорэтан. На основании этого авторы считают, что р-ция между $C_6H_5N_2Cl$ и $CHCl_3$ в щел. среде проходит по следующему радикальному механизму: $C_6H_5N{=}NOH \xrightarrow{CHCl_3} C_6H_5 \cdot + N_2 + H^{\cdot} + \cdot CCl_3 \to$ $\to C_6H_6 + C_2Cl_6$. При р-ции $C_6H_5N_2Cl$ с $CHBr_3$ в присутствии NaOH получен только C_6H_5Br, на основании чего этой р-ции придан механизм: $C_6H_5N(OH) \equiv$ $\equiv N + CHBr_3 \to C_6H_5 \cdot + N_2 + Br \cdot \to C_6H_5Br$. Л. Я.

54360. О *м,м'*-дивинилазобензоле и *м,м'*-дивинилазоксибензоле. Брейтенбах, Фриттум (Zur Kenntnis des *m,m'*-Divinylazobenzols und des *m,m'*-Divinylazoxybenzols. Breitenbach J. W., Frittum H.), Monatsh. Chem., 1956, 87. № 6, 788—790 (нем.)

Показано, что в-во, т. пл. 38—39°, образующееся при восстановлении *м*-нитростирола (**I**) Sn, описанное как *м,м'*-дивинилазобензол (**II**), по анализам и данным ИК- и УФ-спектров идентично *м,м'*-дивинилазоксибензолу (**III**), т. пл. 39,5—41°, полученному восстановле-

нием I C_2H_5ONa. Действительный **II** получается окислением соответствующего гидразосоединения и имеет т. пл. 84°. Сополимеры **II** и **III** со стиролом весьма близки по физ. свойствам. См. Wiley R. H., Smith N. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2295. Д. Витковский

54361. D-ди-(*п*-диметиламиноизопропилфенил)-карбодиимид. Грубер, Гансалус (D-*bis*-(*p*-dimethylaminoisopropylphenyl)-carbodiimide. Gruber W., Gunsalus I. C.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1024—1026 (англ.)

Описан синтез оптически активного D-ди-(4-диметиламиноизопропилфенил)-карбодиимида (**I**): нитрованием D-1-фенил-2-аминопропана (**II**) получен 1-(4-нитрофенил)-2-аминопропан (**III**), превращенный нагреванием с HCOOH и формалином в 1-(4-нитрофенил)-2-(N,N-диметиламино)-пропан (**IV**), восстановленный над Pt (из PtO_2) в 1-(4-аминофенил)-производное (**V**), нагреванием которого с CS_2 получен 4,4′-ди- [2-(N,N-диметиламино)-пропил] -тиокарбанилид (**VI**), превращенный взаимодействием с HgO в **I**. **I** перегоняется при 0,01 *мм* без рацемизации: при действии влаги, безводн. $(COOH)_2$ в диоксане или органич. к-т в различных р-рителях превращается в ди-(4-диметиламиноизопропилфенил)-карбамид (**VII**); ИК-спектр **I** имеет сильную полосу поглощения при 2132 $см^{-1}$ (N=C=N группа). 1-(4-нитрофенил)-(**VIII**) и 1-(4-аминофенил)-(**IX**)-1-(N,N-диэтиламино)-этаны не разделены на оптич. изомеры. Нитруют 60 *г* **II** (см. Patrick T. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1153), продукт перегоняют при 0,2 *мм*, очищают в виде хлоргидрата (ХГ) и получают ХГ **III**, выход 51%, т. пл. 197—199° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +22° (*c* 1,218; вода); **III**, т. кип. 113—114°/0,5 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +31,4° (*c* 4,7; CH_3OH). 38 *г* **III**, 0,1 *л* HCOOH и 90 *мл* 35%-ного формалина кипятят 12—16 час., р-р упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в воде, подщелачивают и извлекают эфиром **VI**, выход 89%, т. кип. 117—119°/0,5 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ 0,0° (*c* 6,51; CH_3OH), ХГ, т. пл. 224—226° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +7,8° (*c* 2,536; вода), пикрат, т. пл. 131—133°, $[\alpha]^{20}D$ +43,5° (*c* 0,987; ацетон). 35 *г* **IV** восстанавливают в 1 *л* CH_3OH над 1,4 *г* Pt (из PtO_2) в **V**, выход 94%, т. пл. 78—80° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D$ —13,8° (*c* 1,21; CH_3OH). 25 *г* **V**, 80 *мл* CS_2 и 250 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа, отделяют осадок, т. пл. 103—106°, который кипятят 3 дня с 0,5 *л* C_6H_6, р-р объединяют с полученным ранее фильтратом, отгоняют р-ритель и получают **VI**, выход 64%, т. пл. 116—118° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D$ —16,4° (*c* 0,75; CH_3OH). 8 *г* **VI**, 50 *г* желтой HgO кипятят 3 часа с C_6H_6, удаляя воду, фильтруют, отгоняют C_6H_6, остаток растворяют в эфире, осаждают гексаном **VII**, т. пл. 181—183°, $[\alpha]^{20}D$ —6,7° (*c* 1,128; CH_3OH), продукт перегоняют и получают **I**, выход 31%, $[\alpha]^{20}D$ —6,2° (*c* 1,449; CH_3OH), дипикрат, т. пл. 128—130° (из CH_3OH-ацетона). 0,191 *г* **I**, 0,5 *г* $(COOH)_2$ и 5 *мл* абс. диоксана нагревают до 80° и получают **VII**. 16,2 *г* 1-(4-нитрофенил)-1-бромэтана и 15 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ нагревают 3 часа при 100° и получают **VIII**, выход 84%, т. кип. 107—109°/0,4 *мм*; пикрат, т. пл. 152—154° (из CH_3OH). 5 *г* **VIII**, 5 *г* Sn и 0,4 *л* 5 н. HCl кипятят 2 часа и выделяют **IX**, выход 95%, т. кип. 89—91°/0,4 *мм*. Все т-ры плавления исправлены.

Д. Витковский

54362. Производные бензилфенола. VIII. Карбаматы. Уитли, Фицгиббон, Стейнер, Чини (Benzylphenol derivatives. VIII. Carbamates. Wheatley William B., Fitzgibbon William E., Jr, Stiner Gerald F., Cheney Lee C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 747—749 (англ.)

С целью изучения физиологич. свойств синтезированы соли N,N-диалкилкарбаматов бензилдиалкиламинометилфенолов (БАФ) $(2\text{-}CH_2N(R')_2\text{-}4\text{-}R''\text{-}6\text{-}C_6H_5CH_2)\text{-}C_6H_2OCON(CH_3)_2$ (**I**) и $(2\text{-}CH_2N(R')_2\text{-}4\text{-}C_6H_5CH_2)\text{-}C_6H_3OCONR_2''$ (**II**) с галоидными алкилами RX по схеме: бензилфенол (БФ) → БАФ → **I** или **II** → **I** · RX или **II** · RX. Получены N,N-диалкилкарбаматы и N,N-диалкилтиокарбаматы БФ $2\text{-}R'\text{-}4\text{-}R''C_6H_3OCYNR_2$ (**III**) взаимодействием БФ с NR_2COCl (**IV**) или с NR_2CSCl (**V**). N-моноалкилкарбаматы БФ получают р-цией БФ с изоцианатами. **I** · RX обладают курареподобными свойствами, а **II** · RX проявляют активность, подобную неостигмину. 2-Бензил-6-диэтиламинометилфенол (**VI**) получают из 2-бензилфенола, CH_2O и $(C_2H_5)_2NH$, выход 68%. Аналогично получают 4-бензил-2-диметиламинометилфенол (**VII**), выход 88%, и 4-бензил-2-диэтиламинометилфенол, выход хлоргидрата 64%, т. пл. 147,5—149° (из *изо*-C_3H_7OH). **VI** и **VII** используют далее без очистки. В типичном опыте 0,09 моля 6-бензил-2-диметиламинометилфенола и 0,12 моля **IV** ($R = CH_3$) в 40 *мл* пиридина нагревают при ~ 100° 24 часа, охлаждают, выливают в воду, добавляют NaOH, эфиром извлекают **I** ($R' = CH_3$, $R'' = H$), выход 73%, т. кип. 154—163°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5540. Из **I** и избытка RX в *изо*-C_3H_7OH (в случае CH_3J р-ция идет при ~ 20°, в случае C_2H_5J кипятят несколько часов, охлаждают, разбавляют эфиром или этилацетатом) получают **I** · RX или **II** · RX; выход **I** ($R' = CH_3$, $R'' = H$) · CH_3J 76%, т. пл. 206—209° (из *изо*-C_3H_7OH + + CH_3OH); йодэтилат, выход 61%, т. пл. 188—190° (из *н*-C_4H_9OH). Аналогично синтезируют другие **I** (приводятся R′,R″, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, RX, выход соли в %, т. пл. в °C): C_2H_5, H, 84, 196—201/1, 1,5494, CH_3J, 47, 162—165 (из *н*-C_4H_9OH + этилацетат); CH_3, Cl, 38, 197—201/2, 1,5704, CH_3J, 51, 224 (разл.; из CH_3OH + эф.), C_2H_5J, 34, 185—188 (из *изо*-C_3M_7OH + + этилацетат), а также **II** (даны те же показатели): CH_3, CH_3, 57, 196—197/1, 1,5548, CH_3J, 68, 150—152 (из ацетона + этилацетат) и 171,5—173,5, C_2H_5J, 51, 148—150 (из *н*-C_4H_9OH + этилацетат); C_2H_5, CH_3, 93, 200—205/0,5 1,5456, HCl, —, 148,5—150 (из *изо*-C_3H_7OH + технич. гексан), CH_3J, 73, 114—118 (из *изо*-C_3H_7OH + этилацетат); C_2H_5J, 56, 132—134 (из *изо*-C_3H_7OH + этилацетат); C_2H_5, C_2H_5, 56, 202—206/1, 1,5358, CH_3J, 91, 131,5—133,5 (из *изо*-C_3H_7OH + этилацетат), $(CH_2)_2Br_2$, 65, 187—189 (из *изо*-C_3H_7OH). Из БФ и **IV** или **V** аналогично **I** получают **III** (приводятся R′, R″, Y, R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): $C_6H_5CH_2$, H, O, CH_3, 48, 177—179/1,4, 1,5655; $C_6H_5CH_2$, H, S, C_2H_5, 31, 189—193/1,4, 1,5938; $C_6H_5CH_2$, Cl, O, CH_3, 59, т. пл. 113—115° (из CH_3OH); $C_6H_5CH_2$, Cl, S, C_2H_5, 39, 187—204/1, 1,5950; H, $C_6H_5CH_2$, O, CH_3, 51, 180—185/1, 1,5712; H, $C_6H_5CH_2$, S, C_2H_5, 47, 205—220/1, 1,5912; H, $C_6H_5CH_2$, O, C_2H_5, 60, 176—179/1, 1,5530. 1 моль 4-бензилфенола (**VIII**), 1 моль C_6H_5NCO, 1 *л* C_6H_{12} и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, охлаждают, отфильтровывают осадок, р-р концентрируют, смешивают с эфиром, объединяют с осадком, извлекают 10%-ным KOH (из щел. р-ра выделяют 53% исходного **VIII**), выход N-фенилкарбамата **VIII** 38%, т. пл. 128,5° (из C_6H_{12}). Аналогично получают (добавляют несколько капель $(C_2H_5)_3N$ в качестве катализатора) N-этилкарбамат **VIII**, выход 36%, т. пл. 110—111,5° (из C_6H_{12}). Сообщение VII см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2940. М. К.

54363. Взаимодействие ароматических оксикетонов и их производных с хлористым тионилом в присутствии тонкоизмельченной меди. Получение 3,3′-дипропионил-4,6,4′,6′-тетраоксидифенилтиоэфира и его производных из резпропиофенона. Далви, Джадхав (Interaction of aromatic hydroxyketones and their derivatives with thionyl chloride in presence of finely divided copper. Preparation of 3 : 3 — dipropionyl 4 : 6′-4′ : 6′-tetrahydroxydiphenyl thioether and its derivatives from respropiophenone. Dalvi V. J., Jadhav G. V.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 6, 440—442 (англ.)

При действии $SOCl_2$ на суспензию резпропиофенона (I) в $CHCl_3$ с добавлением тонкоизмельч нной Cu получен 3,3′-дипропионил-4,6,4′,6′-тетраоксидифенилтиоэфир (II), т. пл. 161—162°, который может быть получен также из I, S_2Cl_2 и SCl_2 в эфире. 2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 270° (разл.; из CH_3COOH). Строение II доказано окислением HNO_3 (~ 5°) в 2,4-диокси-5-нитропропиофенон. При прибавлении C_5H_5N к горячему р-ру II в $(CH_3CO)_2O$ получен 3,3′-дипропионил-4,4′-диокси-6,6′-диацетоксидифенилтиоэфир, т. пл. 216—217° (из CH_3COOH); при ацетилировании при 100° (1 час) получается тетраацетат, т. пл. 125—126° (из сп.). Действием избытка $(CH_3)_2SO_4$ (100°) на II получен 3,3′-дипропионил-4,6,4′,6′-тетраметоксидифенилтиоэфир, т. пл. 197—198° (из сп.); при отношении $(CH_3)_2SO_4$: II = 1 : 1 образуется 3,3′-дипропионил-4,4′-диокси-6,6′-диметоксидифенилтиоэфир, т. пл. 202—203° (из CH_3COOH). Действием рассчитанного кол-ва Br_2 в CH_3COOH на II получен 5,5′-дибром-II (III), т. пл. 212—213° (из CH_3COOH). Окислением III HNO_3 получен 3-бром-5-нитрорезпропиофенон, т. пл. 230—231° (из CH_3COOH), идентичный с продуктом бромирования 5-нитрорезпропиофенона. При действии избытка Br_2 на II образуется 2,4,6-трибромрезорцин. В. Дашунин

54364. К реакциям «ангидридов сульфеновых кислот». Идентичность «ангидридов сульфеновых кислот» и эфиров тиолсульфиновых кислот. Винклер, Кливеньи (Adatok a «szulfénsavanhidridek» reakcióihoz. Az ún. «szulfénsavanhidridek» és tiolszulfinsavészterek azonosságának igazolása. Vinkler Elemér, Klivényi Ferenc), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 2, 48—53 (венг.; рез. нем.)

Доказана идентичность «ангидридов сульфеновых к-т» и эфиров тиолсульфиновых к-т ArS(O)SAr (I) их синтезом окислением ArSSAr (II) при помощи C_6H_5COOOH в мягких условиях, исключающих разрыв связи S—S. Ранее известные «сульфоксиды» (Zincke Th., Farr F., Liebigs Ann. Chem., 1912, **391**, 55; Zincke Th., Eismayer K., Ber., 1918, **51**, 751) идентичны с I. Дальнейшее окисление I приводит к $ArS(O)_2SAr$ (III). Под влиянием HCl в абс. эфире I подвергаются диспропорционированию по схеме: 2 I = II + III; следовательно, восстановление I Zn и HCl сводится к восстановлению III в II. Р-р ArSCl в абс. петр. эфире (IV) встряхивают 1 час с 5%-ным р-ром Na_2CO_3, отфильтровывают I или II. Далее приведены: Ar, кол-во ArSCl в молях, кол-во IV в *мл*, кол-во р-ра Na_2CO_2 в *мл*, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C: *п*-$CH_3C_6H_4$, 0,1, 30, 150, I, 82, 105—106 (из IV); *п*-$CH_3OC_6H_4$, 0,1, 35, 200, I, 81, 96 (из бзл.-IV-сп., 1 : 3 : 2); *о*-ClC_6H_4, 0,01, 5, 20, I, 73, 84—86 (из IV-сп., 2 : 1); *п*-ClC_6H_4, 0,1 ,40, 250, I, 80, 87—88 (из IV-сп., 2 : 1): 1-$C_{10}H_7$, 0,1, 100, 300, I, 68, 96 (из этилацетата); C_6H_5, 0,1, 30, 150, II, 76, 60—61 (из CH_3OH); *о*-$CH_3C_6H_4$, 0,1, 30, 150, II, 80, 35—36 (из CH_3OH); *о*-$CH_3OC_6H_4$, 0,01, 5, 20, II, 100, 115—117 (из CH_3OH). К р-ру II в $CHCl_3$ медленно добавляют при охлаждении р-р C_6H_5COOOH в $CHCl_3$, через 24 часа (~ 20°) встряхивают с 0.01 н. NaOH для удаления к-ты и выделяют I. Аналогично окисляют I в III и III в $ArSO_2SO_2Ar$ (V). Ниже приведены исходное соединение, Ar, кол-во в молях, кол-во $CHCl_3$ в *мл*, кол-во C_6H_5COOOH в молях, объем ее р-ра в $CHCl_3$ в *мл*, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C: II, *п*-$O_2NC_6H_4$, 0,001, 20, 0,001, 5, I, 89, 152—154 (из бзл.); II, 1-$ClC_{10}H_6$-2, 0,0001, 20, 0,0001, 5, I, 74, 109 (разл., из бзл.): II, *п*-ClC_6H_4, 0,003, 10, 0,003, 10, I, 89, 87—88 (из IV-сп., 2 : 1); II, 1-$C_{10}H_7$, 0,001, 10, 0,001, 3, I, 89, 96 (из этилацетата); I, *п*-$CH_3C_6H_4$, 0,005, 5, 0,005, 15, III, 92, 76—77 (из водн. CH_3OH, 1 : 3); I, *п*-$CH_3OC_6H_4$, 0,005, 10, 0,005, 15, III, 83, 86—88 (из CH_3OH); I, *п*-ClC_6H_4, 0,01, 20, 0,01, 30, III, 91, 133—134 (из сп.); I, 1-$C_{10}H_7$, 0,005, 20, 0,005, 15, III, 97, 118—120 (из сп.); I, *п*-$O_2NC_6H_4$, 0,00005, 15, 0,00005, 3, III, 70, 180 (из лед. CH_3COOH); I, 1-$ClC_{10}H_6$-2, 0,001, 25, 0,001, 5, III, 90, 151—152 (из бзл.); III, *п*-$CH_3OC_6H_4$, 0,001, 5, 0,002, 5, V, 87, 180—181 (разл.; из бзл.); III, *п*-$CH_3C_6H_4$, 0,001, 5, 0,002, 5, V, 64, 205—206 (разл.; из CH_3OH). II (Ar = *о*-XC_6H_4, где X=CH_3, CH_3O, Cl, NO_2) не удалось окислить в I, очевидно, из-за пространственных затруднений. К 0,001 моля I (Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3OC_6H_4$, *п*-ClC_6H_4) в 50 *мл* эфира добавляют 3 *мл* дымящей HCl, перемешивают 1 час при ~ 20°, добавляют 0,08 *г* Zn-порошка (78% Zn), перемешивают до полного растворения Zn, выделяют II, выход неочищ. в *г* и т. пл. в °C соответственно: 0,16, 46—47 (из CH_3OH); 0,21, 44—45 (из CH_3OH); 0,20, 70—71 (из сп.). 0,001 моля I (Ar = = *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3OC_6H_4$, *п*-ClC_6H_4) в 30 *мл* абс. эфира, содержащего HCl-газ, перемешивают 1 час при ~ 20°, после обычной обработки продукт р-ции растворяют в CH_3OH при нагревании (при Ar = *п*-ClC_6H_4 в сп.), медленно упаривают при ~ 20°, выделяется III, выходы в *г* соответственно 0,10, 0,12 и 0,13; при упаривании маточных р-ров досуха получают II, выходы в *г* соответственно: 0,09, 0,10 и 0,08. И. Амбруш

54365. Изомерные превращения бензильных производных дитизона и его замещенных. Пелькис П. С., Дубенко Р. Г., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 1, 69—71

Взаимодействием спирт. р-ров дитизона (I) ди-(*о*-толил)- (II) или 1,4-ди-(2-феноксифенил) (III)-тиокарбазонов (Na-соли) с $C_6H_5CH_2Br$ на холоду синтезированы бензильные производные I(Ia), т. пл. 99°, II(IIa), т. пл. 126—127° и III(IIIa), т. пл. 79—80°, изомеризующиеся при действии света подобно метильным производным I. Кривая поглощения Ia имеет максимумы при 425 и 545 *мμ*; IIa и IIIa имеют по одному максимуму. Поэтому предположено, что Ia является смесью *цис-цис-* и *транс-транс*-изомеров.

Д. Витковский

54366. Хинонимиды. XLII. Ориентация аддуктов замещенных *п*-хинондиметансульфонимидов. Адамс, Нэр (Quinone imides. XLII. Orientation of adducts from substituted *p*-quinonedimethanesulfonimides. Adams Roger, Nair M. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 177—179 (англ.)

Тиофенол (I) и бензолсульфиновая к-та (II) образуют с 2-хлор-*п*-хинондиметансульфонимидом (III) аддукты одинаковой ориентации: 5-фенилмеркапто-(IVa) и 5-бензолсульфонил-(IVб)-2-хлор-*п*-фенилендиметансульфонамиды, что подтверждается окислением IVa 30%-ной H_2O_2 в IVб, строение которого доказано превращением 2-хлор-5-фенилмеркапто-*п*-фенилендиамина (V) в N′,N′,N″,N″-тетраметансульфонилпроизводное V (Va), окислением Va H_2O_2 и гидролизом продукта окисления р-ром щелочи в IVб. IVa получается также в результате присоединения HCl к 2-фенилмеркапто-*п*-хинондиметансульфонимиду (VI), т. пл. 180—183°, полученному окислением 2-фенилмеркапто-*п*-фенилендиметансульфонамида $(CH_3COO)_4Pb$ в CH_3COOH. 2-бензолсульфонил-*п*-хинондиметансульфонимид (VII) дает с HCl аддукт, которому по аналогии с подобным аддуктом в ряду бензолсульфонимида приписано строение 2-бензолсульфонил-3-хлор-*п*-фенилендиметансульфамида (VIII). При р-ции VII и II в CH_3COOH образуется 2-*x*-дибензолсульфонил-*п*-фенилендиметансульфамид (IX), вероятно, имеющий ориентацию 1, 2, 4, 6. К р-ру 0,7 *мл* I в 20 *мл* диоксана, содержащего 3 капли конц. H_2SO_4, приливают 1 *г* III в 30 *мл* диоксана, через 24 часа выливают в воду и отделяют IVa, выход 88%, т. пл. 219,5—220° (из CH_3COOH). К взвеси 0,55 *г* III в 20 *мл* CH_3COOH добавляют 0,6 *г* Na-соли II, нагревают 10 мин., концентрируют и выделяют IVб, выход 99%,

т. пл. 200,5° (из CH_3COOH). 0,25 *г* **V**, 0,35 *мл* CH_3SO_2Cl и 10 *мл* пиридина оставляют на 48 час. при 20°, выливают в лед. HCl и отделяют **Va**, выход 83%, т. пл. 270,5—271° (из водн. диметилформамида). 0,25 *г* **Va**, 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 20 *мл* CH_3COOH кипятят 1 час, смешивают с водой, продукт, т. пл. 306°, нагревают с 8%-ным р-ром NaOH, нейтрализуют CH_3COOH и получают **IVб**. В р-р 1 *г* **VI** в 60 *мл* $CHCl_3$ пропускают (2 часа) HCl и получают **IVa**, выход 55%. К взвеси 4 *г* 2-бензолсульфонил-*n*-фенилендиметансульфонамида в 50 *мл* CH_3COOH добавляют 4,5 *г* $(CH_3COO)_4Pb$, через 1,5 приливают 2 *мл* этиленгликоля и получают **VII**, выход 78%, т. пл. 201° (разл.; из CH_3COOH). В р-р 1,2 *г* **VII** в 60 *мл* $CHCl_3$ пропускают HCl, оставляют на 12 час. и выделяют **VIII**, выход 60%, т. пл. 224—225° (из сп.). Взвесь 0,75 *г* **VII** в 15 *мл* CH_3COOH и 0,3 *г* Na-соли **II** нагревают 1 час при 100°, фильтруют, приливают 15 *мл* воды и отделяют **IX**, выход 77%, т. пл. 201 5—202° (из сп.). Сообщение XLI см. РЖХим, 1957, 47920. Д. Витковский

54367. Превращение *мезо*-гидробензоина при действии арилсульфохлоридов и оснований в *транс*-окись стильбена и в 1,1-дифенил-2-(*n*-толуолсульфонилокси)-этилен. Кертин, Хендриксон (Conversion of meso-hydrobenzoin with arylsulfonyl chlorides and base to trans-stilbene oxide and to 1,1-diphenyl-2-(p-toluenesulfonyloxy)ethylene. Curtin David Y., Hendrickson Yngve Gust), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1260—1263 (англ.)

При действии *n*-$BrC_6H_4SO_2Cl$ (**I**) или *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (**II**) и C_2H_5ONa или пиридина на *мезо*-гидробензоин (**III**) в различных условиях получены-*транс*-окись стильбена (**IV**) и 1,1-дифенил-2-(*n*-толуолсульфонилокси)-этилен (**V**). При р-ции **V** и OsO_4 образуется смесь бензофенона (**VI**) и, по-видимому, $(C_6H_5)_2CHOHCHO$ (у автора β,β-дифенил-α-оксипропионовый альдегид), превращенная действием 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ (**VII**) в динитрофенилгидразон **VI** (**VIII**) и $(C_6H_5)_2C[NHNH\text{-}C_6H_3(NO_2)_2]CH{=}NNHC_6H_3(NO_2)_2$ (**IX**). Приведены данные ИК-спектров и кривые УФ-спектров **V** и родственных соединений. К смеси 0,01 моля **III** (т. пл. 136—138°) и 0,01 моля **I** (т. пл. 74,5—76°) при 0° прибавлен за 10 мин. р-р 10 *г* NaOH в 50 *мл* воды и 30 *мл* ацетона; через 1 час смесь вылита в воду со льдом и выделено 31% **III** и 23% **IV**, т. пл. 66,5—68° (из сп.). С выходом 22% **IV** также получен из **III** обработкой его NaH, затем **II** и, наконец, C_2H_5ONa; выделен также ди-*n*-толуолсульфонат **III** (**X**), выход 9.8%, т. пл. 145,5° (разл.; из бзл.-гексана). К 0,04 моля **III** в 100 *мл* пиридина прибавлен при 0 до 3° за 1 час р-р 0,04 моля **II** в 50 *мл* пиридина; через 10 час. (0°) р-ритель удален в вакууме и из остатка выделены 0,12 *г* **X**, 35% **III** и 5% **V**, т. пл. 112—114° (из лигр.-гексана). К р-ру 0,04 моля **III** в 150 *мл* эфира при 0° за 30 мин. прибавлен р-р 0,04 моля C_4H_9Li в 25 *мл* эфира, через 30 мин. прибавлен за 2,25 часа р-р 0.043 моля **II** в 80 *мл* эфира и добавлено столько же C_4H_9Li; через 15 час. из фильтрата выделено 7% **V**, 18% **III** и 1,4 **IV**. Р-р 0,002 моля **V** в смеси 15 *мл* эфира и 2 *мл* пиридина обработали 0,002 моля OsO_4 в 15 *мл* эфира; через 14 час. осадок (1,62 *г*) растворили в 20 *мл* $CHCl_3$, жидкость взбалтывали 70 мин. с р-ром 0,009 моля KOH и 0,011 моля маннита в 40 *мл* воды; выделено жидкое в-во, из которого при действии **VII** в смеси H_2SO_4, воды и спирта получено 88 *мг* **VIII**, т. пл. 242,5—244° (из этилацетата-сп.), и 40 *мг* **IX**, т. пл. 200° (разл.; из этилацетата-сп.). Все т-ры плавления исправлены. А. Берлин

54368. Реакции N-замещенных аминоиминоэфиров. Менгельберг (Umsetzungen von N-substituierten Amino-iminoäthern. Mengelberg Margarete), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1185—1195 (нем.)

Исходя из $RNHCHR'CN$ (**I**) (R — здесь и далее *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$) получены $RNHCHR'(NH)OR''$ (**IIa—б**) (здесь и далее **a** $R'' = C_2H_5$, **б** $R'' =$ циклогексил), $RNHCHR'COOR''$ (**IIIa—б**), $RNHCHR'CONH_2$ (**IV**) и $RNHCHR'CO(NH_2)NH_2$ (**V**). Аналогично, из $R'''NHCH_2CN$ (**VI**) (здесь и далее $R''' = C_6H_5CH_2OCO$) получены $R'''NHCH_2C(NH)OR''$ (**VIIa—б**) и производные аминокислот, от которых R''' отщеплен действием HBr в лед. CH_3COOH или нитрометане. В смесь 3 *г* **I** ($R' = H$), 10 *мл* абс. спирта, 50 *мл* эфира и 50 *мл* C_6H_6 при 15° пропускают HCl (газ) до насыщения, смесь выливают в эфир, получено 4 *г* хлоргидрата (ХГ) **IIa** ($R' = H$), т. пл. 123—124°; бромгидрат (БГ), т. пл. 110° (из лед. CH_3COOH + эф.). 3 *г* ХГ **IIa** ($R' = H$) встряхивают с конц. р-ром K_2CO_3 и эфиром, выход свободного иминоэфира (СИЭ) 2,3 *г*, т. пл. 101—102° (из водн. ацетона). Кипячением 3,5 *г* ХГ **IIa** ($R' = H$) с 50 *мл* воды получен **IIIa** ($R' = H$), выход 2,2 *г*, т. пл. 64—65° (из бзн.). Аналогично, из 5,5 *г* ХГ **IIб** ($R' = H$) получено 4,2 *г* **IIIб** ($R' = H$), т. пл. 84—85° (из сп.). 2 *г* ХГ **IIa** ($R' = H$) нагревают до 130°, выход **IV** ($R' = H$) 1,5 *г*, т. пл. 179—180° (из сп.); этот же амид получен также из **I** ($R' = H$) при стоянии 24 часа с конц. H_2SO_4 или нагреванием до 50° с щел. р-ром 3%-ной H_2O_2, выход 80%. Из 1,5 *г* ХГ **IIa** ($R' = H$) и 45 *мл* 5%-ного р-ра NH_3 в спирте через 2 дня получено 0,6 *г* **V** ($R' = H$), т. пл. 154° (из сп.); аналогично из 3,6 *г* ХГ **IIб** ($R' = H$) получено 1,9 *г* **V** ($R' = H$). ХГ, т. пл. 209—210° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 235° (разл.; из сп.). К охлажд. до 0° смеси 5,3 *г* ХГ $C_6H_5CH(NH_2)CN$, 6,5 *г* RCl и 2,5 *г* пиридина добавляют воду, получено 8,7 *г* **I** ($R' = C_6H_5$), т. пл. 152° (из сп.). Из 2 *г* последнего получено 2,5 *г* ХГ **IIa** ($R' = C_6H_5$) и затем СИЭ, выход 70%, т. пл. 67° (из водн. CH_3OH); выход **IIIa** ($R' = C_6H_5$) 90%, т. пл. 83—84° (из бзн.). Смесь 2 *г* **I** ($R' = C_6H_5$), 2 *мл* циклогексанола и 75 *мл* эфира-C_6H_6 (1 : 1) насыщают HCl (газом) (0°), через 24 часа р-рители отгоняют под вакуумом, получено 1,9 *г* ХГ **IIб** ($R' = C_6H_5$), т. пл. 110° (из лед. CH_3COOH + эф.); СИЭ, т. пл. 102—103° (из водн. сп.); обработкой последнего водой получен **IIIб** ($R' = C_6H_5$), т. пл. 128° (из сп.). **IV** ($R' = C_6H_5$ (т. пл. 219° (из сп.)) получен: а) нагреванием 1 *г* ХГ **IIa** ($R' = C_6H_5$) до 200°; б) нагреванием 1 *г* ХГ **IIб** ($R' = C_6H_5$) до 130° или действием на него конц. H_2SO_4. **V** ($R' = C_6H_5$), т. пл. 111° (разл.; из сп.); ХГ, т. пл. 211° (разл., из сп., после сушки при 100°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 201—202° (из сп.) получен из ХГ **V** ($R' = C_6H_5$). Аналогично получены: из 9 *г* ХГ $(CH_3)_2C(NH_2)CN$ — 18 *г* $RNHC(CH_3)_2CN$ (**VIII**), т. пл. 124° (из сп.), из 2 *г* последнего — 3 *г* ХГ $RNHC(CH_3)_2C(NH)OR'$ (**IX**) ($R' = C_2H_5$); БГ, т. разл. 118° (из лед. CH_3COOH-эф.); СИЭ, т. пл. 128—129°; из 2 *г* ХГ **IX** ($R' = C_2H_5$) — 1,5 *г* $RNHC(CH_3)_2COOC_2H_5$, т. пл. 101°; из 2 *г* **VIII** получено 1,7 *г* ХГ **IX** ($R' =$ циклогексил), т. пл. 133—134° (из сп. + эф.), и из него — СИЭ, выход 80%, т. пл. 123°; $RNHC(CH_3)_2COO\text{-}C_6H_{11}$, т. пл. 73—74° (из бзн.). $RNHC(CH_3)_2CONH_2$ получен подобно **IV**, т. пл. 227—228°; $RNHC(CH_3)_2C(NH)\text{-}NH_2$, т. пл. 178—179° (разл.); ХГ, т. пл. 180—181°; пикрат, т. пл. 199°. Из 17,5 *г* ХГ $C_2H_5CH(NH_2)CN$ получено 23 *г* **I** ($R' = C_2H_5$), т. пл. 85° (из сп.), и далее ХГ **IIa** ($R' = C_2H_5$); СИЭ, выход 75%, т. пл. 100—101° (из водн. сп.), **IIIa** ($R' = C_2H_5$), выход 80%, т. пл. 68—69° (из бзн.). Из **IIб** ($R' = C_2H_5$) получен **IIIб** ($R' = C_2H_5$), т. пл. 66° (из бзн.), и затем амид, выход 85%, т. пл. 226°, и амидин, т. пл. 157—158° (из сп.); ХГ, т. пл. 167—168°; пикрат, т. пл. 232°. К смеси 6 *г* NH_2CH_2CN и 11 *г* $ClCOOCH_2C_6H_5$ (**X**) добавляют при 0° 65 *мл* 8%-ного NaOH, получено 10,2 *г* **VI**, т. пл. 62°. Из 2 *г* **VI** получено 2,8 *г* ХГ **VIIa**, т. пл. 118—119°; БГ, т. пл. 115° (из лед. CH_3COOH-бзл.). Из 10 *г* ХГ или БГ **VIIa** получено 7,5 *г* $R'''NHCH_2COOC_2H_5$, т. кип. 207—209°/

/15 *мм*, т. пл. 35° (из петр. эф.). Из 3 *г* **VI** получено 4,7 *г* ХГ **VIIб**, т. пл. 124°; БГ, т. пл. 108° (из лед. CH_3COOH-эф.). Из 25 *г* ХГ **VIIб** получен $R'''NHCH_2COO$-C_6H_{11}, выход 20 *г*, т. кип. 245—250°/20 *мм*, 130—150°//0,02 *мм*. Нагреванием ХГ **VIIa** до 140° или ХГ **VIIб** до 150° или же **VI** с слабо-щел. 3%-ной H_2O_2 15 мин. до 50° получен $R'''NHCH_2CONH_2$, т. пл. 137° (из сп.). $R'''NHCH_2C(NH)NH_2$ образуется при стоянии 1 *г* ХГ **VIIa** с 5 *мл* 3%-ного р-ра NH_3 в спирте с дальнейшим выпариванием в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4, выход 0,7 *г*, т. пл. 78°. Аналогично из 3 *г* ХГ **VIIб** выход амидина 1,8 *г*; БГ, т. пл. 80—81°; пикрат, т. пл. 205°. Аналогично **VI** получены $R'''NHCH(C_6H_5)CN$, т. пл. 114° (из сп.), $R'''NHC(CH_3)_2CN$, т. пл. 100—101° (из сп.), и $R'''NH(CH_2)_3CONH_2$ (из $C_2H_5CH(NH_2)CN \cdot HCl$, **X** и разб. NaOH после стояния несколько дней), т. пл. 141°. К р-ру 5 *г* ХГ **VIIб** или СИЭ в 20 *мл* лед. CH_3COOH добавлено 15 *мл* 33% р-ра HBr в лед. CH_3COOH и через 3 часа 200 *мл* эфира, через 24 часа отделен дибромгидрат $NH_2CH_2C(NH)OC_6H_{11}$ (**XI**), выход **VI**, 3,5 *г* т. пл. 190°. Этот же дибромгидрат получен насыщением р-ра 3,5 *г* ХГ **VIIб** в 15 *мл* нитрометана HBr при 0° (выход 1,8 *г*) или же аналогичной обработкой смеси 3 *г* **VI**, 6 *г* циклогексанола и 20 *мл* эфира, выход 4,7 *г*. БГ $NH_2CH_2COOC_6H_{11}$ получен аналогично из 3 *г* $R'''NHCH_2COOC_6H_{11}$, выход 2,3—2,8 *г*, т. пл. 185—186° (из сп.-эф.), или кипячением 4 *г* **XI** с 50 *мл* воды, выход 1,7 *г*, т. пл. ХГ 144°; пикрат, т. пл. 116—117°. Так же получен БГ $NH_2CH_2COOC_2H_5$, т. пл. 174° (из сп.). Дибромгидрат аминоацетамидина получен из 2 *г* ХГ $R'''NHCH_2C(NH)NH_2$, 10 *мл* р-ра HBr в лед. CH_3COOH и 150 *мл* эфира или пропусканием HBr в р-р ХГ амидина в смеси спирта и нитрометана (1 : 1), выход 1,7 *г*, т. пл. 220° (из воды); пикрат, т. пл. 217°. Из 6 *г* $BrCH_2COOC_6H_{11}$ и 200 *мл* 25%-ного NH_3 через 3 дня получено 3,6 *г* трициклогексилового эфира тригликольамида (**XII**), т. пл. 68° (из сп.). Смесь 2 *г* тринитрила тригликольамида, 6 *г* циклогексанола и 15 *мл* C_6H_6 насыщ. HCl (газом), выливают в эфир, выделившийся продукт р-ции гидролизуют 150 *мл* воды, получено 2,5 *г* **XII**. В р-р 25 *г* NO_2CH_2COOH в 65 *г* циклогексанола пропущен HCl (газ) 24 часа. Через 2 дня (0°) получен $ClN(O){=}CHCOOC_6H_{11}$ (**XIII**), выход 17 *г*, т. пл. 108° (из бзн.). К **XIII** добавлен избыток спирт. NH_3, после испарения NH_3 получен $NH_2N(O){=}CHCOOC_6H_{11}$, т. пл. 114° (из бзн.).

С. Иванова

54369. Перегруппировка окиси 2,3,5,6-тетрафенилинденона. Хаус, Чандросс, Пума (The rearrangement of 2,3,5,6-tetraphenyl-indenone oxide. House Herbert O., Chandross Edwin A., Puma Bart J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1526—1528 (англ.)

Показано, что окись 2,3-дифенилинденона при действии эфирата BF_3 или смеси CH_3COOH и H_2SO_4 в согласии с литературными данными изомеризуется в 3,4-дифенилизокумарин, гидролизуемый спирт. р-ром KOH в *о*-(α-бензоилбензил)-бензойную к-ту. Окись 2,3,5,6-тетрафенилинденона (**I**) в аналогичных условиях, а также при действии р-ра HBr в CH_3COOH претерпевает аналогичное превращение в 3,4,6,7-тетрафенилизокумарин (**II**), гидролизованный в 2-(α-бензоилбензил)-4,5-дифенилбензойную к-ту, вновь лактонизирующуюся в **II** при кипячении с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6; строение **II** подтверждено данными ИК-спектра. Образования замещ. циклобутанона при изомеризации **I** (см. Allen C. F. H., Gates J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1230) не отмечено. 20 *г* 2-бром-3,3,5,6-тетрафенилинданона нагревают 2,5 часа при 250°, растворяют в кипящем лигроине и получают 2,3,5,6-тетрафенилинденон (**III**), выход 55%, т. пл. 177—178°, выделяющийся при перекристаллизации из спирта в 2 модификациях: т. пл. 163—165° и 177—178,5°. 1,2 ммоля **III** в 25 *мл* ацетона, 3 *мл* H_2O_2 и 1 *мл* 10%-ного р-ра NaOH размешивают 20 мин., разбавляют водой и получают **I**, выход 64%, т. пл. 195,5—196,5° (разл., из ацетона). 0,88 моля **I** и 4 ммоля эфирата BF_3 в 20 *мл* C_6H_6 оставляют на 15 мин. при 20°, разбавляют эфиром и выделяют **II**, выход 34%, т. пл. 226,5—229° (из бзл.-гексана).

Д. Витковский

54370. Синтез N-(8-окси-2-флуоренил)-ацетамида. Уэйсбергер, Уэйсбергер (Synthesis of N-(8-hydroxy)-2-fluorenyl)acetamide. Weisburger Elizabeth K., Weisburger John H.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1386—1387 (англ.)

С целью изучения метаболизма карциногенного N-флуоренил-2-ацетамида (**I**) синтезирован N-(8-оксифлуоренил-2)-ацетамид (**II**) следующим путем: флуоренилкарбоновую-1 к-ту (**III**) нитруют до 7-нитрофлуоренкарбоновой-1 к-ты (**IV**), последнюю по р-ции Шмидта превращают в 7-нитро-1-аминофлуорен (**V**), из которого диазометодом получают 7-нитро-1-оксифлуорен (**VI**), восстановление его приводит к 7-амино-1-оксифлуорену (**VII**), ацетилирование **VII** дает **II**. **II** является незначительным метаболитом **I**. К 40 *г* **III** в 600 *мл* лед. CH_3COOH при 45—50° добавляют дымящую HNO_3, медленно нагревают при перемешивании до 70—75°, выдерживают при этой т-ре 10 мин., выход **IV** 29,5 *г*, т. пл. 285—286° (из лед. CH_3COOH). Строение **IV** подтверждается окислением $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH до 7-нитрофлуорен-9-карбоновой-1 к-ты. К 25 *г* **IV** в 165 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 35 *мл* дымящей H_2SO_4 (30% SO_3) и 200 *мл* $CHCl_3$, при 40—42° и перемешивании прибавляют порциями 9,5 *г* NaN_3, через 3 часа кислотный слой выливают на лед и нейтрализуют 300 *г* NaOH в 1 *л* воды, ксилолом или C_6H_6 извлекают **V**, выход 14,5 *г*, т. пл. 209—210° (из сп.); ацетильное производное (АЦ), т. пл. 257—257,5° (из CH_3COOH). 0,6 *г* **V** в 150 *мл* спирта гидрируют над 150 *мг* PtO_2 при ~20° и 3,4 *ат*, выход 1,7-диаминофлуорена 0,58 *г*, т. пл. 160—160,5° (из бзл. + петр. эф., затем из 50%-ного сп.); АЦ, т. пл. 307° (из сп.). К 4,6 *г* **V** в 160 *мл* CH_3COOH добавляют 20 *мл* воды и 60 *мл* конц. H_2SO_4, охлаждают во льду, добавляют 2,8 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды, через 1 час — 5 *г* мочевины, перемешивают 1 час, диазораствор прибавляют за 1 час в токе N_2 к кипящей смеси 200 *мл* воды, 100 *мл* ксилола и 30 *мл* H_2SO_4, кипятят еще 1 час. выход **VI** 4 *г*, т. пл. 249° (из сп.; после возгонки при 25 μ). В несколько измененных условиях (перемешивание с мочевиной 15 мин., доступ воздуха) получают 1-окси-7-нитро-9-флуоренон, выход 15%, т. пл. 253°. 2 *г* **VI** в 225 *мл* спирта гидрируют 9 час. над 60 *мг* PtO_2 при 2,4 *ат*, выход **VII** 1,7 *г*, т. пл. 225,5—226,5° (из 30%-ного сп.). **VII** с меньшим выходом получают также восстановлением **VI** Zn и $CaCl_2$ в спирте. 1,2 *г* **VII** ацетилируют в ацетатном буфере (РЖХим, 1956, 46919), выход **II** 1,42 *г*, т. пл. 234,5—235° (из 30%-ного сп.). 56 *мг* **II** и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., выливают на лед, нейтрализуют $NaHCO_3$, выход N-(8-ацетоксифлуоренил-2)-диацетамида 22 *мг*, т. пл. 160° (из бзл. + петр. эф.). Приведены УФ-спектры всех полученных в-в.

М. Карпейский

54371. Соединения с потенциальной активностью против облучения летальными дозами. VII. Метильные и этильные гомологи 1,7-диоксинафталина. Бы у Хой, Лави (Compounds with potential activity against lethal radiations. VII. Methyl and ethyl homologs of 1,7-dihydroxynaphthalene. Buu-Hoï Ng. Ph., Lavit Denise), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1257—1259 (англ.)

В поисках средств против лучевой болезни синтезированы гомологи 1,7-диоксинафталина (**I**). Формилированием 1,7-диметоксинафталина (**II**) получены 4-формил-**II** (**III**) и 8-формил-**II** (**IV**). Положение CHO-группы в **III** доказано тем, что полученный из него

1-фенил-2-(4,6-диметоксинафтил-1)-акрилонитрил (V) не циклизуется при деметилировании. **III** превращен через 4-метил-**II** (**VI**) в 4-метил-**I** (**VII**). Из **VI** аналогично через 4-метил-8-формил-**II** (**VIII**) и 4,8-диметил-**II** (**IX**) синтезирован 4,8-диметил-**I** (**X**). Конденсацией с $C_6H_5CH_2CN$ (**XI**) **VIII** превращен в 1-фенил-2-(2,8-диметокси-5-метилнафтил-1)-акрилонитрил (**XII**), из которого при деметилировании получен, вероятно, 1′-окси-4′-метил-3-фенил-5,6-бензкумарин (**XIII**). Из **II** через 4-ацетил-**II** (**XIV**) и 4-этил-**II** (**XV**) получен 4-этил-**I** (**XVI**). Строение **XIV** доказано превращением его в известную 2-(4,6-диметоксинафтил-1)-цинхониновую к-ту (**XVII**), декарбоксилированную далее в 2-(4,6-диметоксинафтил-1)-хинолин (**XVIII**). Действием $(CH_3)_2SO_4$ на 100 *г* **I** получено 73 *г* **II**, т. кип. 170°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,6212; пикрат (ПК), т. пл. 133° (из сп.). Смесь 50 *г* **II**, 25 *г* диметилформамида (**XIX**) и 47 *г* $POCl_3$ кипятили 5 час.; выделено 45 *г* смеси **III** и **IV**, т. кип. 242—244°/23 *мм*; из 35 *г* смеси дробной кристаллизацией получено 32 *г* **III**, т. пл. 104° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 224° (из сп.); из маточного р-ра выделен 1 *г* **IV**, т. пл. 90° (из CH_3OH). К р-ру 2 *г* **III** и 1,1 *г* **XI** в 30 *мл* спирта при 50—60° прибавлено 2 капли 30%-ного NaOH; через 15 мин. выделилось 2 *г* **V**, т. пл. 104° (из сп.) К р-ру 30 *г* **III** и 12 *г* 95%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 150 *мл* диэтиленгликоля прибавлено 12 *г* КОН и смесь кипятили 20 мин.; получено 26 *г* **VI**, т. кип. 190—191°/20 *мм*, т. пл. 56° (из сп.); ПК, т. пл. 138° (из сп.). При кипячении 3 *г* **VI** с 18 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ 10 мин. получено 1,8 *г* **VII**, т. пл. 162° (из бзл.). Из 20 *г* **VI**, 9,5 *г* **XIX**, 17 *г* $POCl_3$ и 20 *мл* толуола (6 час., 100°) получено 16 *г* **VIII**, т. кип. 242—243°/24 *мм*, т. пл. 102° (из сп.); тиосемикарбазон, т. пл. 239° (из сп.). **VIII** (9 *г*), аналогично **III**, восстановлен в **IX**, выход 6 *г*, т. кип. 205—206°/23 *мм*, т. пл. 101° (из сп.); ПК, т. пл. 146° (из сп.). Из 3 *г* **IX** деметилированием (см. выше) получено 1,8 *г* **X**, т. пл. 169° (из бзл.). Действием **XI** и NaOH **VIII** превращен в **XII**, т. пл. 164° (из сп.), из которого деметилированием получен **XIII**, т. пл. 316° (из CH_3COOH). К р-ру 20 *г* **II** и 9,2 *г* CH_3COCl в 125 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0° прибавлено 16 *г* $AlCl_3$; выделено 22 *г* **XIV**, т. кип. 238—239°/20 *мм*, т. пл. 88° (из сп.). Действием $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ из 18 *г* **XIV** получено 8,5 *г* **XV**, т. кип. 202—203°/25 *мм*, $n^{24}D$ 1,6083; ПК, т. пл. 115° (из сп.). Деметилированием **XV** получен **XVI**, т. пл. 158° (из бзл.). Р-р 3 *г* **XIV**, 2,1 *г* изатина и 2,2 *г* КОН в 50 *мл* спирта кипятили 12 час.; выход **XVII** 75%, т. пл. 259—260° (из сп.). При нагревании **XVII** превращается в **XVIII**; ПК, т. пл. 218° (из бзл.). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 64916 А. Берлин

54372. Непрямое электровосстановление 1,2- и 2,3-оксинафтойных кислот. Пржиялговская Н. М., Лаврищева Л. Н., Белов В. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 1, 135

1,2-оксинафтойная к-та при непрямом электровосстановлении Na/Hg в слабокислой среде в присутствии H_3BO_3 дает 1-окси-2-нафтальдегид с выходом 60%. 2,3-оксинафтойная к-та в этих же условиях образует 1,2,3,4-тетрагидро-2-кето-3-нафтойную к-ту, т. пл. 110—113° (разл.), последняя при нагревании выше т-ры плавления дает β-тетралон, выход 60%.

В. Загоревский

54373. Органические соединения серы. Часть 1. Строение 9,10-антрахинонсульфеновой-1 кислоты, ее производных и аналогов. Барлтроп, Морган (Organic sulphur compounds. Part 1. The structure of anthra-9:10-quinone-1-sulphenic acid, its derivatives, and analogues. Barltrop J. A., Morgan K. J.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4245—4251 (англ.)

Изучены хим. свойства, а также ИК- и УФ-спектры производных антрахинона (**I**): сульфеновой-1 к-ты (**II**), К-соли **II**, метилового эфира **II**, 1-меркапто-**I** (**III**), К-соли **III**, сульфиновой-1 к-ты, метил-1-антрахинонилсульфоксида, карбоновой-1 к-ты (**IV**), К-соли **IV**, метилового эфира **IV**, 9,10-диацетоксиантрацена, антрона, 10-метилоксантрона, лактона антрагидрохинонкарбоновой-1 к-ты (**V**), ацетата **V**, К-соли **V** и продуктов аутоокисления антрагидрохинонкарбоновой-1 к-ты и **V**. Показано, что **II** содержит водородную связь с одной из СО-групп, причем в разб. р-рах преимущественно или исключительно — форма с группировкой >C(=O)....H—O—S—. **III** также является истинным производным **I** (ср. РЖХим, 1956, 25647). А. Берлин

54374. Влияние метоксильных групп на химические превращения фотоокиси рубрена. Перронне (Influence des méthoxyles sur les transformations chimiques du photooxyde rubrénique. Perronnet Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 1, 65—68 (франц.)

Изучены р-ции 2,6,4′,4″-тетраметоксипроизводного рубрена (**I**). При действии на его фотоокись (6,11-пероксидо-**I**) **II** MgJ_2 (0°, 10 мин.) наблюдается полное осмоление продуктов р-ции. В более мягких условиях **II** изомеризуется в смесь изоокиси (6,11-эпокси-2,8-диметокси-6,12-дифенил-5-анизил-11-анизилоксинафтацен) (**III**) и кетоспирта (**IV**). Под влиянием CH_3COOH (**V**) **II** изомеризуется на холоду, давая с хорошим выходом **III** в смеси с **IV** и кетоном (**VI**). При окислении **I** на свету в кислой среде образуется **III**, выход 70%, т. пл. 238—239°, спектр поглощения которого похож на спектр незамещ. рубрена. Некоторые дополнительные полосы в УФ-области спектра автор относит за счет метоксильных групп. Из двух возможных изомеров изоокиси во всех случаях образуется только изомер **III**, т. е. соединение, в котором О связан не с фенильным, а с анизильным радикалом. Действием 85%-ного р-ра **V** на **III** получен **IV**, т. пл. 218—219°, образующий с 1 молекулой C_6H_6 сольват с т. пл. 188—189°. Сделан вывод, что присутствие метоксильных групп в пара-положении в фенильных радикалах делает перекисный мостик более устойчивым, чем в случае неметоксилированного рубрена (РЖХим, 1955, 40131). Анализ **IV** обнаруживает один подвижный атом Н и 5 атомов О. Приведен спектр поглощения **IV**, похожий на спектр его аналога без метоксильных групп. Кипячением **III** с **V** и 2,5%-ным р-ром H_2SO_4 получен **VI**, т. пл. 274—275°, образующий с одной молекулой C_6H_6 сольват, т. пл. 186—188°. Его спектр поглощения обнаруживает те же закономерности, что и его аналог без метоксильных групп. Действие **V** и 4%-ного р-ра H_2SO_4 на **IV** приводит к циклизации его в **VI**. Восстановлением **III** при помощи $LiAlH_4$ получен 2,8-диметокси-6,12-дифенил-5-анизилнафтацен, т. пл. 233—234°, дающий интенсивно флуоресцирующие р-ры зеленого цвета. Приведен его спектр поглощения, похожий на спектр трифенилнафтацена. В. Райгородская

54375. Конденсация нитропарафинов с олефинами, содержащими активирующую группу. Сообщение 2. Козлов Л. М., Финк Э. Ф., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 163—166

В продолжение предыдущего сообщения (РЖХим, 1957, 22845) показано, что при конденсации CH_3NO_2 (**I**) и *н*-$C_3H_7NO_2$ (**II**) с бензальпинаколином (**III**), фурфуральацетоном (**IV**) и бензальанилином (**V**) взаимодействие идет по C=C- и C=N-связям; при этом получены соответствующие нитрокетоны C_6H_5CH-

$(CH_2NO_2)CH_2COC(CH_3)_3$ (**VI**) и $C_4H_3OCH(RNO_2)CH_2-COCH_3$ (**VII**) и нитробензанилиды $C_6H_5CH(RNO_2)NHC_6H_5$ (**VIII**). Катализаторами р-ции являются K_2CO_3 и CH_3ONa, а в случае **III** — $NH(C_2H_5)_2$ (**IX**). Смесь из 12 *г* **III**, 60 *г* **I**, 38 *мл* абс. CH_3OH и 7 *г* **IX** выдерживают 15 суток, при ~ 20°, отгоняют избыток **I** и CH_3OH и получают **VI**, выход 60%, т. пл. 74—75°. Кипятят 7 час. смесь 13,6 *г* **IV**, 61 *г* **I**, 50 *мл* CH_3OH и 0,1 *г* K_2CO_3, отгоняют р-ритель и **I** и получают **VII** ($R = CH_2$), выход 42%, т. кип. 162°/12 *мм*. Аналогично из **IV** и **II** получают **VII** ($R = CHC_2H_5$), выход 40%, т. кип. 165—166°/11 *мм*. Кипятят 6 час. 24,2 *г* **V**, 61 *г* **I** и 50 *мл* CH_3OH и по охлаждении получают **VIII** ($R = CH_2$), выход 70%, т. пл. 86—87° (из CH_3OH). Аналогично из **V** и **II** получают **VIII** ($R = CHC_2H_5$), выход 35%, т. пл. 126—127° (из CH_3OH). Р. Журин

54376. **Превращение соединений фуранхромона в производные бензодифурана. Музанте** (Transformazione di composti del furan-cromone in derivati del benzo-difurano. Musante Cario), Ann. chimica, 1956, 46, № 10, 768—781 (итал.)

Диэтиламид 2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон-5-оксиуксусной к-ты (**I** $R = CH_2CON(C_2H_5)_2$) (см. РЖХим, 1956, 68513) при нагревании с разб. КОН превращается в диэтиламид 3-метил-4-окси-5-метоксибензо-(1,2b,3,4b)-дифуранкарбоновой-2 к-ты (**II**) по схеме:

Аналогичное превращение фуранхромонов в бензодифураны проходит при действии щелочей на дипропиламид 2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон-5-оксиуксусной к-ты (**III**) и, по-видимому, на 5-фенацилокси-2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон (**IV**). В последнем случае соответствующий бензодифуран получается в очень малых кол-вах (большая часть **IV** не изменяется) и его не удается очистить и точно идентифицировать. Амид 2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон-5-оксиуксусной к-ты (**V**) при действии КОН не дает бензодифурана, а омыляется и расщепляется до 5-ацетил-6-окси-7-метоксибензофуран-4-оксиуксусной к-ты (**VI**). Фениламид 2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон-5-оксиуксусной к-ты (**VII**) не изменяется при действии щелочей. Переход от фуранхромонов к бензодифуранам возможен и иным путем. При щелоч. омылении этилового эфира 2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон-5оксиуксусной к-ты (**VIII**) образуется **VI**. При омылении H_2SO_4 **VIII** дает отвечающую ему к-ту, которая под действием КОН также переходит в **VI**. При кипячении **VI** с $(CH_3CO)_2O$ образуется 3-метил-4-ацетокси-5-метоксибензо-(1,2b,3,4b)-дифуран (**IX**), который легко омыляется щелочью до 3-метил-4-окси-5-метокси-бензо-(1,2b,3,4b)-дифурана (**X**). При действии щелочи на 5-(β-диметиламиноэтокси)-2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромон (**XI**) образуется 4-(β-диметиламиноэтокси)-6-окси-5-ацетил-7-метоксибензофуран (**XII**), который не циклизуется в бензодифуран ни при действии щелочи, ни при действии $(CH_3CO)_2O$. Таким образом, производные «десметилкеллина» (**XIII**, R = H) с $OCH_2CON(R')_2$-группой в положении 5, при действии щелочей непосредственно переходят в бензодифураны; с заместителем OCH_2COOR' превращаются в бензодифураны (при действии щелочи с последующей обработкой промежуточного продукта посредством $(CH_3CO)_2O$), а производные с заместителями $OCH_2CH_2N(R')_2$ не дают бензодифуранов. Соединения, содержащие группы $CH_2COC_6H_5$ и $CH_2CO-NHC_6H_5$ устойчивы к щелочам. 400 *мг* **I** кипятят с 20 *мл* 3%-ного КОН 0,5—1 час, подкисляют, извлекают эфиром или упаривают на водяной бане, подкисляют CH_3COOH, обрабатывают водой, получают **II**, т. пл. 175—177° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 161—163° (из сп.). Дипропиламид хлоруксусной к-ты (**XIV**) получен действием дипропиламина в безводн. эфире на хлорангидрид хлоруксусной к-ты, т. кип. 125—127°/30 *мм*. Смесь 600 *мг* **XIII**, 25 *мл* ацетона, 1 *мл* **XIV**, 1 *г* K_2CO_3 кипятят 30 час., получают **III**, т. пл. 105—107° (из сп.). Аналогично **II** из **III** образуется дипропиламид 3-метил-4-окси-5-метоксибензо-(1,2b,3,4b)-дифуранкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 141—144° (из разб. сп.). **IV** получен по литературным данным (Abu-Shady H., Soine T. O., J. Amer. Pharmac. Ass. (scient. ed.), 1952, 41, 325), *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 200—204° (разл., из диоксана); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 200—202° (из CH_3COOH). **VI** получена кипячением (20 мин.) **V** с 3%-ным КОН. 0.85 *г* **XIII**, 35 *мл* ацетона, 0,7 *г* хлорацетамида и 0,7 *мг* K_2CO_3 кипятят 40 час.; получают **VII**, т. пл. 228° (из диоксана). 450 *мг* **VI** кипятят с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 450 *мг* CH_3COONa 20 мин., разбавляют водой, получают **IX**, т. пл. 74—77° (из разб. сп.); при щел. омылении **IX** (2 н. NaOH, кипячение) образуется **X**, т. пл. 103—105° (из разб. сп.). Смесь 0,984 *г* **XIII**, 30 *мл* толуола, 1,34 *г* хлоргидрата β-диметиламиноэтилхлорида и 1,55 *г* K_2CO_3 кипятят 24 часа, удаляют р-ритель, обрабатывают водой, подкисляют, фильтруют, подщелачивают аммиаком, извлекают эфиром **XI**, т. пл. 90°; из **XI** аналогично **II** (кипячение 3/4 час.) получают **XII**, т. пл. 95° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 192—194° (из сп.). Аналогично из 5-(β-диэтиламиноэтокси)-2-метил-8-метоксифуро-(3′,2′,6,7)-хромона образуется 4-(β-диметиламиноэтокси)-6-окси-5-ацетил-7-метоксибензофуран, т. пл. 67—69° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 119° (из воды). Л. Яновская

54377. **Изучение безазотистых снотворных средств. II. Синтез и снотворное действие производных алкилкумарина. Китагава, Иваки, Янаги, Сато** (窒素不含催眠性物質の研究. 第 2 報. アルキルクマリン誘導體の合成及び催眠作用について. 北川晴雄, 岩城利一郎, 柳文平, 佐藤哲夫), 藥學雜誌 Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 2, 186—189 (японск.; рез. англ.)

Приготовлено 9 видов производных алкилкумарина и их снотворное действие (СД) и токсичность (Т) сопоставлены с 4-метилкумарином. Найдено, что алкильная группа (от метила до бутила) в положении 3 кумаринового кольца увеличивает СД, когда число атомов в алкиле нечетное, и Т, когда число атомов четное с максимумом Т для этильной группы. Показано также что эффект CH_3-группы в кумариновом кольце уменьшается в порядке от 8-, 3-, 1-метилпроизводных кумаринов, тогда как Т возрастает от 1-, 8-, 3-, 5-, 7- и 6-метилпроизводных. Из побочных эффектов конвульсии не наблюдались у 4- и 8-метил- и 3-пропилкумаринов (т. пл. 48°), в то время, как седативное действие наблюдалось у 3-, 4-, 5-, 8-метил-, 3 пропил-, и 3-бутилкумаринов. Различие между $СД_{50}$ и T_{50} было слабым у алкилкумаринов, за исключением 4- и 8-метилпроизводных. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 11624. М. Линькова

54378. **Химия 4-оксикумарина. Сообщение VII. 3-фенил-4-оксикумарины. Циглер, Юнек** (Zur Chemie des 4-Hydroxy-cumarins. VII. Mitt.: 3-Phenyl-4-hydroxy-cumarine. Ziegler E., Junek H.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 6, 783—785 (нем.)

В продолжение предыдущих работ (см. сообщение VI, РЖХим, 1957, 26821) нагреванием эфиров фенилмалоновой к-ты $C_6H_5CH(COOC_6H_3RR')_2$ (**I**) получен ряд замещ. 3-фенил-4-оксикумарина (**IIa — ж**). Нагревают

45 мин. при 100° 18 *г* $C_6H_5CH(COOH)_2$, 21,5 *г* *м*-крезола и 20 *г* $POCl_3$, добавляют воды и р-р NaOH и получают I (R = 3-CH_3, R′ = H), выход 20 *г*, т. пл. 101° (из сп.). Аналогично получают I (R = 3-CH_3, R′ = 5-CH_3) (20 мин., 115°), т. пл. 88° (из сп.) и I (R = 2-CH_3, R′ = 4-CH_3) (30 мин. 100°), т. пл. 83° (из сп.). Нагревают 1 час при 300° 4 *г* I (R = 4-CH_3, R′ = H), по охлаждении добавляют 10 *мл* смеси C_6H_6-петр. эфир (1 : 1)

II Неуказанные R = H; а R‴ = CH_3, б R′ = CH_3, в R = CH_3, г R″ = OCH_3, д R′ = R‴ = CH_3, е R′ = R″ = CH_3, ж R = R″ = CH_3

и получают **IIа**, выход 96%, т. пл. 197° (из сп.). Аналогично получают (указано в-во, выход в %, т. пл. в °C): **IIб**, 85, 226 (из сп.); **IIв**, 57, 222 (из C_6H_5Cl); **IIг**, 82, 215 (из сп.); **IIд**, 83, 202 (из сп.); **IIе**, 88, 208 (из сп.); **IIж**, 90, 208—209 (из сп.). Р. Журин

54379. Соли дикумарола с аминами. Часть II. Применение дикумарола для идентификации аминов. Экштейн, Горчица, Коцва (Sole dwukumarolu z aminami. Część II. Zastosowanie dwukumarolu do identyfikowania amin. Eckstein Marian, Gorczyca Maria, Kocwa Aleksander), Dissert. pharmac. PAN, 1956, 8, № 2, 137—142 (польск.)

Получены соли дикумарола (I) с некоторыми аминами (в соотношении моль на моль) по ранее описанной методике (см. предыдущую часть РЖХим, 1957, 41116). Соли I обладают константой диссоциации порядка $> 10^{-6}$. Легкость образования солей и их свойства позволяют применять I для идентификации аминов. Перечисляются аминR, RR′ и RR′R″ для RNH_2, RR′NH или RR′R″N, р-ритель для амина (I применяют в спирте или в эф.) и т. пл. соли в °C: аллил, эфир, 260; изобутил, —, 198; *н*-амил, спирт, 196—198; циклогексил, —, 107; бензил, —, 140—142; β-фенилэтил, —, 213—214; рацемич. α-фенилэтил, спирт, 140—141; NH_2NH_2, —, 199—210; дициклогексил, эфир, 226; триметил, спирт, 250; $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$, эфир, 186—187; N,N-диметилфурфурил, —, 167, N-этилпиперидин, —, 194—196; *n*-$NH_2C_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, C_6H_6, 173—174; *n*-$C_4H_9NHC_6H_4COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$, C_6H_6, 98; $C_6H_5COOC(C_2H_5)[CH_2N(CH_3)_2]_2$, эфир, 117—118; псевдотропиновый эфир бензойной к-ты, эфир, 194—195; 2-(бензгидрилокси)-N,N-диметилэтиламин, эфир, 141—142; N-бензил-N-(2-пиридил)-N′,N′-диметилэтилендиамин, эфир, 151; цинхонин, спирт, 179; 2-метилимидазолин, эфир, 209; 2(-N-бензил-N-фениламинометил)-имидазолин, C_6H_6, 147—148; D,L ,1-фенил-2-метиламинопропанол-1, C_6H_6, 98—99; L-эфедрин, C_6H_6, 120—122 (из соли D,L-эфедрина с I удалось выделить L-форму и D-форму, т. пл. 105—107°); N,N′-*бис*-(4-этоксифенил)-ацетамидин, спирт, 190—191. Т. Амбруш

54380. О некоторых аминах хромона. Да-Ре (Su alcune ammine del cromone. Da Re P.), Farmaco Ed. scient., 1956, **11**, № 8, 670—677 (итал.; рез. англ.)

Восстановлением соответствующих нитропроизводных получены 6-амино-2,3-диметилхромон (I), 8-амино-2,3-диметилхромон (II), 6-амино-2-метилхромон (**III**), 8-амино-3-метилфлавон (**IV**), 8-амино-3-метилхромон (**V**), 6-амино-2-этилхромон (**VI**), 6-амино-2-этил-3-метилхромон (**VII**) и 6-амино-2,3-диэтилхромон (**VIII**). Хлоргидраты (ХГ) **I, VI, VII** и **VIII** устойчивы в водн. р-рах, ХГ остальных аминохромонов легко гидролизуются водой. ХГ всех полученных аминохромонов не имеют определенной т-ры плавления. По р-ции Зандмейера из I получены с удовлетворительными результатами 6-хлор- (**IX**), 6-бром- (**X**), 6-йод- (**XI**), 6-циан- (**XII**) и 6-окси-2,3-диметилхромон (**XIII**). К кипящему р-ру 21,5 *г* 6-нитро-2,3-диметилхромона в 400 *мл* спирта и 8 *мл* конц. HCl добавляют за 2 часа 20 *г* порошка Fe, подщелачивают $NaHCO_3$, фильтруют, получают 12,7 *г* **I**, т. пл. 201—202° (из сп.). К горячему р-ру 5 *г* **I** в CH_3COOH добавляют 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выделяют 5,1 *г* ацетильного производного, т. пл. 272—274°. Аналогично I получают (даны исходный продукт, кол-во в *г*, конечный продукт, выход в *г*, т. пл. в °C, ацетильное производное, выход в *г* (из *г* аминохромона), т. пл. в °C): 8-нитро-2,3-диметилхромон, 20, **II**, 8,5, 158—160, 4,5 (5), 207—209; 6-нитро-2-метилхромон, 7,1, **III**, 4,55, 256—258, 2,4 (2,9), 272—273; 8-нитро-3-метилфлавон (**XIV**), 15, **IV**, 9, 161—162, 4,55 (4,8), 250—253; 8-нитро-3-метилхромон, 3,3, **V**, 2, 137—138 (из сп.); 6-нитро-2-этилхромон, 13, **VI**, 6,1, 164—166,4 (5), 205,5—207; 6-нитро-2-этил-3-метилхромон, 18, **VII**, 13,3, 150—153, 3,6 (4), 217—219; 6-нитро-2,3-диэтилхромон, 5, **VIII**, 3,25, 103—105, 40 *г* 3-нитро-2-оксипропиофенона, 150 *г*, C_6H_5COONa и 130 *г* C_6H_5COCl нагревают 8 час. при 180—190°, получают 36 *г* **XIV**, т. пл. 130—132° (из сп.). 5 *г* **I** в 50 *мл* воды + 5 *мл* конц. HCl диазотируют при 0°, выливают в р-р Cu_2Cl_2 (из 8 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в конц. HCl и нагревают при 80°, получают 4 *г* **IX**, т. пл. 98—100°. Аналогично из 6 *г* **I** и Cu_2Br_2 в HBr при 70° получают 5 *г* **X**, т. пл. 110° (из ацетона); из 9,5 *г* **I** и водн. р-ра KJ (кипячение 0,5 час.) — 8 *г* **XI**, т. пл. 107—110° (из водн. ацетона); из 15 *г* **I** и NaCN (90°, 0,5 час.) — 12 *г* **XII**, т. пл. 223° (из водн. ацетона); из 13 *г* **I** после кипячения диазосоли с 20%-ной H_2SO_4— 8 *г* **XIII**, т. пл. 248—251° (из водн. CH_3COOH). Л. Яновская

54381. О некоторых хромонкарбоновых кислотах. Да-Ре (Su alcuni acidi cromon-carbossilici. Da Re P.), Farmaco Ed. scient., 1956, 11, № 8, 678—683 (итал.; рез. англ.)

Гидролизом 6- (I) и 8-циан-2,3-диметилхромона (II) получены 2,3-диметилхромонкарбоновая-6 (**III**) и 2,3-диметилхромонкарбоновая-8 (**IV**) к-ты, а гидролизом 4′-цианфлавона (**V**) — флавонкарбоновая-4′ к-та (**VI**). Этиловые эфиры (ЭЭ) **III, IV** и **VI** приготовлены этерификацией **III, IV** и **VI** обычным путем, а также алкоголизом **I, II** и **V**. Приведены значения $\lambda_{макс}$ в УФ-спектрах для **III, IV, VI** и их этиловых эфиров. 20 *г* 8-амино-2,3-диметилхромона в 200 *мл* 4%-ной HCl диазотируют при 0°, выливают в р-р CuCN (из 27 *г* $CuSO_4$ и 20 *г* NaCN в 300 *мл* воды), нагревают 0,5 час. при 90°, осадок растворяют в ацетоне, фильтруют, упаривают, получают 15 *г* **II**. 3 *г* **I** кипятят 2 часа с 30 *мл* 70%-ной H_2SO_4, выливают в ледяную воду, осадок растворяют в р-ре $NaHCO_3$ и вновь осаждают разб. HCl, получают 2,55 *г* **III**, т. пл. 275—277° (из сп.). Строение **III** подтверждено щел. гидролизом (кипячение с 15%-ным KOH 2 часа) до метилэтилкетона и 3-оксиизофталевой к-ты. Аналогично **III** из 2,56 *г* **II** получают 1,37 *г* **IV**, т. пл. 219—220° (из 20%-ного сп.); строение **IV** подтверждено щел. гидролизом до 2-оксиизофталевой к-ты. Подобно **II** из 19,8 *г* 4′-аминофлавона получают **V**, который без очистки аналогично **I** превращают в 11 *г* **VI**, т. пл. 299—301°. Р-р 5 *г* **I** в 80 *мл* абс. спирта насыщают при 0° сухим HCl, через 2 часа кипятят 2 часа, упаривают, разбавляют водой, выделяют 3,3 *г* ЭЭ **III**, т. пл. 116—118° (из 50%-ного сп.). Из 0,8 *г* **III** получают 0,6 *г* ЭЭ **III** кипячением с абс. спиртом в присутствии конц. H_2SO_4. Аналогично из 5 *г* **II** образуется 3 *г* ЭЭ **IV**, т. пл. 113—115°, из 5 *г* **IV** — 4,1 *г* ЭЭ **IV**, из 3,4 *г* **VI** — 3,5 *г* ЭЭ **VI**, т. пл. 164—165° (из сп.). Л. Яновская

54382. Самоокисление полифенолов. Часть I. Самоокисление метиловых эфиров галловой и О-метилгалловой кислот в водном аммиаке. Хатуэй (Autoxidation of polyphenols. Part I. Autoxidation of methyl gallate and its O-methyl ethers in aqueous ammonia. Hathway D. E.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 519—523 (англ.)

Показано, что метиловые эфиры (МЭ) 4-О-метил-, 3,4-ди-О-метил- и 3,4,5-три-О-метил- (**I**, к-та) галловых к-т не изменяются при действии O_2 в NH_4OH, но МЭ галловой (**II**) и 3-О-метилгалловой (**III**) к-т превращаются при этом в эллаговую (**IV**) и 4,4′-ди-О-метилэллаговую (**V**) к-ты; сама галловая к-та (**VI**) в аналогичных условиях окисляется в гуминовую к-ту. Частично **II** при окислении полимеризуется и, кроме того, образуются **VI** и следы H_2O_2; при кратковременном окислении **II** удалось получить 4,5,6,4′,5′,6′-гексаоксидифеновую к-ту, выделенную в виде 4,5,6,4′,5′,6′-гексаметоксидифеновой к-ты (**VII**) и, по-видимому, являющуюся промежуточным продуктом в образовании **IV**; **VII** синтезирована также гидролизом ее диметилового эфира (**VIIa**), полученного по Ульману из метилового эфира 2-бром-3-О-метилгалловой к-ты (**VIII**) или последовательным дебензилированием, метилированием и гидролизом 4,5,6,4′,5′6′-гексабензилдифеновой к-ты (**IX**). **III**, т. пл. 116°, получен гидролизом 4,5-дифенилметилендиокси-3-метоксибензойной к-ты и этерификацией CH_3OH в присутствии HCl образующейся 3-О-метилгалловой к-ты, т. пл. 225° (полугидрат, из воды), и охарактеризован в виде МЭ 4,5-диацетокси- [т. пл. 90°, из водн. сп. (4 : 1)] и 4,5-*бис*-(3,5-динитробензоилокси)-, т. пл. 213° [из $(CH_3CO)_2O$], -3-метоксибензойных к-т; **II** частично гидролизуется в **VI** 2 н. р-ром NH_4OH в течение 48 час. при 20°. Хроматографированием на ватманской бумаге № 1 в смеси $C_6H_5CH_2OH$-*трет*-C_4H_9OH-*изо*-C_3H_7OH-вода (3 : 1 : 1 : 1) определены R_f **I** 0,92 и **VII** 0,91; в смеси C_4H_9OH-CH_3COOH-вода (63 : 10 : 27) R_f **I** 0,91, R_f **VII** 0,90. В р-р 9,9 *г* **III** в 0,2 *л* 2 н. NH_4OH пропускают в течение 60 час. воздух, р-р подкисляют 12 н. HCl, осадок кипятят 2 часа с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 каплями H_2SO_4, смесь выливают на лед и получают ацетат **V**, выход 80 *мг*, т. пл. >320°, т. возг. 300°/0,05 *мм*, который гидролизуют 12 н. HCl в **VI**, т. пл. > 320° (из диметилформамида (**X**)), R_f 0,70 [в смеси 40%-ного формамида с HCOOH (pH 3,5)]. Аналогично из 10 *г* **II** получают **IV** в виде тетраацетата, выход 60%, т. пл. 344° (из $(CH_3CO)_2O$). В р-р 5 *г* **II** в 0,2 *л* 2 н. NH_4OH пропускают в течение 30 мин. воздух, подкисляют, продукт извлекают эфиром, эфирный р-р обрабатывают сухим KOH, приливают при 0° ~ 5,6 *г* CH_2N_2 в 0,2 *л* эфира, оставляют на 16 час. при 0°, добавляют CH_3COOH, отгоняют р-ритель, остаток кипятят с 0,1 *л* 1 н. метанольного р-ра KOH, отгоняют CH_3OH, добавляют 25 *мл* воды, извлекают эфиром, подкисляют 12 н. HCl, осадок растворяют в 5 *мл* CH_3COOH, адсорбируют на целлюлозе и вымывают **VII**, т. пл. 243° (из сп.). 10 *г* **VIII** в 0,1 *л* **X** и 10 *г* порошка Cu кипятят 4 часа, добавляют 10 *г* Cu, кипятят 4 часа, выливают в ледяную воду, фильтруют, р-р выпаривают, продукт извлекают этилацетатом, растворяют в 50 *мл* смеси C_6H_6-петр. эфир (1 : 1), хроматографируют на Al_2O_3, кипятят 2 часа с 0,1 *л* 0,2 н. KOH в CH_3OH, отгоняют р-ритель, остаток подкисляют 0,1 н. HCl, извлекают этилацетатом, отгоняют р-ритель, продукт кипятят с 0,5 *л* воды и из водн. р-ра выделяют **I**, выход 1,2 *г*, т. пл. 167°, а маслянистую фракцию отделяют, растворяют в $CHCl_3$ и выделяют **VIIa**, выход 4 *г*, т. пл. 95—97°, который гидролизуют кипящим 1 н. KOH в **VII**, выход 40%. Р-р 1,18 *г* **IX** в 40 *мл* CH_3OH гидрируют над 10%-ным Pd/C, продукт метилируют CH_2N_2, гидролизуют 1 н. KOH в CH_3OH и получают **VIII**, выход 90%. Д. Витковский

54383. Синтез и превращения некоторых производных ди-2-тиенилметана. III. Бромзамещенные ди-2-тиенилметана. Гольдфарб Я. Л., Кирмалова М. Л., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3409—3414

При бромировании ди-2-тиенилметана (**I**) бромид-броматной смесью (ББС) или N-бромсукцинимидом (**II**) в присутствии перекиси бензоила получены ди-(5-бромтиенил-2)-метан (**III**) и 5-бром- **I** (**IV**). Взаимодействие **II** в этих условиях с **III** приводит к образованию 1,1,2,2-тетра-(5-бромтиенил-2)-этана (**V**) и N-ди-(5-бромтиенил-2)-N-метилсукцинимида (**VI**). Строение **III** подтверждено синтезом его из 2-бромтиофена с CH_2O в присутствии $ZnCl_2$. **III** и **IV** с Mg в присутствии C_2H_5Br образуют магнийорганич. соединения, которые с CO_2 дают ди-(5-карбокситиенил-2)-метан (**VII**) и ди-2-тиенилметан-5-карбоновую к-ту (выход 71%) соответственно. Диметиловый эфир **VII** (получен с CH_2N_2), т. пл. 74—74,5° (из гептана). **III** с C_4H_9Li образует ди-Li-производное, которое с окисью этилена дает ди-(5-β-оксиэтилтиенил-2)-метан (выход 78%). К 17,1 *г* **I** в 150 *мл* C_6H_6 и 75 *мл* конц. HCl постепенно прибавляют при +2° 528 *мл* 0,66 н. ББС, перемешивают 1 час при ~ 20°, C_6H_6 отделяют и упаривают, получают **III**, выход 68%, т. пл. 59—59,5° (из сп. с углем). Аналогично из 9 *г* **I** в 130 *мл* C_6H_6, 67 *мл* конц. HCl и 210 *мл* 0,5 н. ББС получают **IV**, выход 64%, т. кип. 146—147°/6 *мм*, 128°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,6339, d_4^{20} 1,550, и **III**, выход 12,4%. Маслянистый слой Mg-органич. соединений из 3 *г* **III**, 0,87 *г* активированного йодом Mg, 1,5 *мл* C_2H_5Br и 40 *мл* абс. эфира растворяют в 10 *мл* абс. C_6H_6, постепенно прибавляют к смеси эфира и сухой CO_2, разлагают 15 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и из эфирного р-ра извлекают **VII** 3%-ным р-ром NaOH, выход 84%, т. пл. 280° (разл.; из CH_3COOH). 10 *г* **III**, 5,5 *г* **II** и 0,1 *г* перекиси бензоила в 70 *мл* абс. CCl_4 кипятят 3,5 часа, охлаждают, фильтрат упаривают. Получают смесь **V** и **VI**. Последний (1,2 *г*) извлекают холодным ацетоном, т. пл. 111—111,5° (из гептана); **V**, выход 2,9 *г*, т. пл. 140,5—141° (из этилацетата и гептана). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 51922. М. Линькова

54384. Многоядерные гетероциклические системы. Часть X. Реакция Элбса с гетероциклическими кетонами. Баджер, Кристи (Polynuclear heterocyclic systems. Part X. The Elbs reaction with heterocyclic ketones. Badger G. M., Christie B. J.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3435—3437 (англ.)

При пиролизе 3-*о*-толуилтионафтена (**I**), синтезированного конденсацией тионафтена (**II**) с хлорангидридом *о*-толуиловой к-ты (**III**) в присутствии $SnCl_4$, вместо ожидаемоого 9-тиа-2,3-бензофлуорена, получен 9-тиа-1,2-бензофлуорен (**IV**) и незначительное кол-во 9-тиа-2,3-бензофлуоренхинона-1,4 (**V**), образовавшегося, вероятно, в результате окисления **IV** при хроматографировании на Al_2O_3 и синтезированного также окислением **IV** хромовой к-той в водн. CH_3COOH. Строение **IV** подтверждено данными УФ-спектра. **IV** не изомеризуется при 3-час. нагревании при 390°. При пиролизе 2,5-диметил-3-(нафтоил-2′)-фурана (**VI**), синтезированного из 2,5-диметилфурана (**VII**) и хлорангидрида β-нафтойной к-ты (**VIII**), получаются только некристаллизующиеся в-ва. Предложен радикальный механизм образования **IV**. К р-ру 10 *г* **II** и 11,5 *г* **III** в 150 *мл* C_6H_6 постепенно добавляют при 20° 22 *г* $SnCl_4$ в 0,1 *л* C_6H_6, смесь кипятят 4 часа, выливают на лед и HCl и получают **I**, выход 90%, т. пл. 94° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 261° (из хлф.-сп.). 10 *г* **IV** нагревают 3 часа при 340—360°, бензольный р-р продукта хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 **IV**, выход 3,5 *г*, т. пл. 185° (из гексана), комплексное соединение с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 234° (из бзл.), и **V**, выход 0,4 *г*, т. пл. 215° (из бзл.); хиноксалиновое производное, т. пл. 230° (из бзл.). Смесь 10,5 *г* **VII**, 21 *г* **VIII** в 0,2 *л* C_6H_6 и 30 *г* $SnCl_4$ в 50 *мл* C_6H_6 размешивают 30 мин. при 20°, затем нагревают 15 мин. при 35° и получают **VI**, выход 40%, т. пл. 76° (из гексана); ДНФГ, т. пл. 211—212° (из гексана-хлф.). Часть IX см. РЖХим, 1957, 18145. Д. Витковский

54385. Химия 1,4-дитиадиена. III. Получение и разложение сульфоксидов. Шмант, Альфонсо (Chemistry of 1,4-dithiadiene. III. Preparation and decomposition of sulfoxides. Szmant H., Harry, Alfonso Luis M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 205—207 (англ.)

Окислением 2,5-дифенил-1,4-дитиадиена (I) надуксусной к-той (II) получен 1-оксид **I** (**III**), восстанавливающийся Zn и CH_3COOH (20°, 3 дня) в **I** и окисляющийся далее в моносульфон **I** (**IV**); при нагревании **III** в толуоле (25 мин., 90—95°) или в этилацетате (1 час, 65—70°) получается с выходами 56 и 76% мол. комплекс **I** и 2,4-дифенилтиофена (**V**), т. пл. 128—129° (из бзл.-сп.), выделяемый хроматографированием на Al_2O_3; при нагревании в 2-этоксиэтаноле (1 мин., 135°) или в диметилсульфоксиде (**VI**) (1 час, 90—95°) **III** превращается в **V**, выход 58 и 95%, т. пл. 120—122° (из *изо*-C_3H_7OH), причем **VI** восстанавливается в диметилсульфид, выделенный в виде комплексного соединения с $HgCl_2$, т. пл. 156—157°. 3-бром-(**VIIа**), 3-нитро- (**VIIб**) или 3-нитро-6-бром-(**VIIв**)-2,5-дифенил-1,4-дитиадиены окисляются **II** в в-ва, которым приписано соответственно строение 1-оксида **VIIа** (**VIIIа**), 4-оксида **VIIб** (**VIIIб**) и 1-оксида **VIIв** (**VIIIв**), так как при дальнейшем окислении **VIIIа** получен 2,5-дифенил-3-бром-1,4-дитиадиен-1,1-диоксид (**IX**), а при термич. разложении **VIIIб**, **в** — 3-нитро- (**X**) и 3-нитро-5-бром- (**XI**) -2,4-дифенилтиофены. К р-ру 4 *г* **I** в 0,1 *л* C_6H_5 приливают 5 *мл* 40%-ной **II** и 25 *мл* этилацетата, через 2 мин. р-р промывают водой, смешивают с петр. эфиром и получают **III**, выход 82%, т. пл. 109° (разл.). Аналогично **VIIа** окисляют в течение 2,5 мин. в (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С (разл.)): **VIIIа**, 61, 115—116; **VIIб** (35 мин.) в **VIIIб**, 57, 108; **VIIв** (2,5 часа) в **VIIIв**, 43, 124—125. Смесь 0,75 *г* **III** в 25 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* 40%-ной **II** оставляют на 2 часа при 20°, выливают на лед, осадок растворяют с C_6H_6, приливают *изо*-C_3H_7OH, р-р концентрируют и получают **IV**, выход 72%, т. пл. 152—154°. 0,31 *г* **VIIIа** в 15 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* 40%-ной **II** оставляют на 9 час. и выделяют **IX**, выход 55%, т. пл. 176—178°. 0,22 *г* **VIIIб** или **VIIIв** в 15 *мл* толуола кипятят 5 мин., хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 **X**, выход 50%, т. пл. 114—115°, или **XI**, выход 51%, т. пл. 102,5—103,5°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 8037.

Д. Витковский

54386. О пирролкарбоновых кислотах. Сообщение VII. Химическое и хроматографическое поведение С-метилпирролкарбоновых кислот. Николаус, Мангони (Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota VII. Comportamento chimico e cromatografico de acidi C-metil-pirrol-carbonici. Nicolaus Rodolfo A., Mangoni Lorenzo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 10, 847—864 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение VI РЖХим, 1957, 41127) приготовлены 5-метилпирролкарбоновая-2 к-та (**I**); 5-метилпирролкарбоновая-3 к-та (**II**), 2-метилпирролкарбоновая-3 к-та (**III**), 4-метилпирролкарбоновая-2 к-та (**IV**), 4-метилпирролкарбоновая-3 к-та (**V**), 3-метилпирролкарбоновая-2 к-та (**VI**), 4-метилпирролдикарбоновая-2,3 к-та (**VII**), 3-метилпирролдикарбоновая-2,4 к-та (**VIII**), 3-метилпирролдикарбоновая-2,5 к-та (**IX**), 5-метилпирролдикарбоновая-2,3 к-та (**X**), 5-метилпирролдикарбоновая-2,4 к-та (**XI**), 2-метилпирролдикарбоновая-3,4 к-та (**XII**) и 4-метилпирролтрикарбоновая-2,3,5 к-та (**XIII**). **III**, **V**, **VII**, **VIII** и **XIII** получены описанными методами. **I**, **II**, **VI**, **X**, **XI** и **XII** получены щел. омылением соответствующих этиловых эфиров, приготовленных литературными методами. При щел. омылении 4-метил-3-карбэтоксипирролкарбоновой-2 к-ты (Piloty, Hirsch, Liebeigs Ann. Chem., 1913, 395, 70) в согласии с литературными данными образовалась к-та с т. пл. 149°, которой приписывалась структура **V**, однако оказалось, что эта к-та представляет собой смесь **V** и **IV**, что подтверждено хроматографич. путем, разделением смеси фракционной кристаллизацией и получением **V** омылением 4-метил-3-карбэтоксипиррола. Омыление диэтиловых эфиров **X**, **XI** и **XII** водно-спирт. KOH приводит к образованию наряду с **X**, **XI** и **XII** некоторого кол-ва монокарбоновых к-т. Карбоксипроизводные α-метилпиррола сочетаются с диазотированной сульфаниловой к-той (**XIV**), образуя желтые красители, а карбоксипроизводные β-метилпиррола при сочетании с **XIV** дают фиолетовые красители, что объяснено образованием в последнем случае *бис*-азокрасителей. **IX** получена на основе 2-карбэтокси-3-метил-4-бром-5-бромметилпиррола путем превращения его в 2-карбэтокси-3-метил-4-бром-5-карбоксипиррол при помощи SO_2Cl_2 и удаления брома каталитич. гидрированием над скелетным Ni в водн. р-ре Na_2CO_3 при 80° и 80 *ат/см²* начального давл. H_2 и обычного омыления 10%-ным спирт. KOH получающегося 2-карбэтокси-3-метил-5-карбоксипиррола. Даны: к-та, т. пл. °С с разл., т. пл. °С метилового эфира к-ты; R_f (р-рители бутанол-CH_3COOH-вода; спирт-NH_3; бутанол-NH_3): **I**, 137—138; 95—96; 0,86; 0,64; 0,18; **II**, 210; 120—121; 0,84; 0,56; 0,09; **III**, 168; 67—68; 0,85; 0,57; 0,08; **IV**, 189—190; 71—72; 0,85; 0,65; 0,18; **V**; 191—192; 52—53; 0,84; 0,59; 0,08; **VI**, 200; масло; 0.90; 0,64; 0,19; **VII**, 214—215; 65—66; 0,57; 0,71; 0,24; **VIII**, > 285; 125—126; 0,79; 0,33; 0,00; **IX**, 239—240; 131—132; 0,81; 0,44; 0,00; **X**, 205—206; 100—101; 0,49; 0,72; 0,23; **XI**, 234—235; 178—179; 0,78; 0,37; 0,00; **XII**, 239—240; 164—165; 0,71; 0,67; 0,15; **XIII**, 297; 140—141; 0,30; 0,46; 0,00.

Л. Яновская

54387. Изучение антигельминтных препаратов. V. Синтез 2-карбэтокси-3-карбэтоксиметилпроизводных пиррола. Ямамото (驅虫藥の研究．第 5 報．Ethy) 2-Ethoxycarbonylpyrrole-3-acetate 誘導體の合成．山元清嗣），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 5, 485—488 (японск.; рез. англ.)

Из ацетилацетона и этилового эфира оксиминоацетондикарбоновой к-ты по методу Кнорра получен 2-карбэтокси-4-ацетил-3-карбэтоксиметил-5-метилпиррол (**I**) (выход 33%, т. пл. 116°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 210°), который при восстановлении над PbO_2 дает 2-карбэтокси-4-этил-3-карбэтоксиметил-5-метилпиррол (**II**) (выход 85%, т. пл. 107°). Взаимодействие последнего с SO_2Cl_2 и водой приводит к 3-этил-4-карбэтоксиметил-5-карбэтоксипиррол-2-альдегиду (**III**) (выход 62%, т. пл. 112°; альдоксим, т. пл. 174°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 207°). Дальнейшее окисление альдегидной группы $KMnO_4$ дает к-ту (выход 40%, т. пл. 202°), которая с Br_2 превращена в 2-карбэтокси-3-карбэтоксиметил-4-этил-5-бромпиррол (**IV**) (выход 66%, т. пл. 124°). Восстановление **III** с $NaBH_4$ неожиданно приводит к *бис*-(3-этил-4-карбэтоксиметил-5-карбэтоксипиррил-2)-метану (выход 87%, т. пл. 143°). Показано, что при омылении 0,5%-ной KOH **II** и **IV** $CH_2COOC_2H_5$-радикал в положении 3 более легко омыляется, чем $COOC_2H_5$-группа в положении 2. При этом соответственно получены 2-карбэтокси-4-этил-5-метилпирролуксусная-3 (выход 75%, т. пл. 164°) и 2-карбэтокси-4-этил-5-бромпирролуксусная-3 к-ты (выход 50%, т. пл. 172°). Однако в соединении **I**, содержащем ацетильную группу в положении 4, в этих условиях омыляются обе эфирные группы с образованием 2-карбэтокси-4-ацетил-5-метилпирролуксусной-3 к-ты, выход 88%, т. пл. 212° (разл.). Омыление **II** 5%-ной KOH приводит к 2-карбокси-4-этил-5-метилпирролуксусной-3 кислоте, т. пл.

130° (разл.). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 44578.
М. Линькова

54388. **К вопросу о биосинтезе лизергиновой кислоты. Сообщение I. Синтез и реакции индолил 4-ацетона. Плининнгер, Верст** (Studien zur Biosynthese der Lysergsäure. I. Mitteil.: Synthese und Reaktionen des Indolyl-(4)-acetons. Plieninger Hans, Werst Gerhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2783—2789 (нем.)

Описаны синтез 4-ацетонилиндолил-(3)-ацетальдегида (I) и опыты его конденсации с CH_3NH_2, с целью получения аминокетона (Ia), близкого по своему строению к конденсированной системе лизергиновой к-ты. Синтез I осуществлен по схеме: CH_2N_2 + + N-ацетилиндолил-(4)-ацетальдегид (II) → N-ацетилиндолил-(4)-ацетон (III) → индолил-4-ацетон (IV) → → этиленгликолькеталь IV (V) → этиленгликолькеталь 4-ацетонилграмина (VI) → этиленгликолькеталь 4-ацетонилиндолил-(3)-ацетонитрила (VII) → этиленгликолькеталь 2-(4-ацетонилскатил)-1,3-дифенилтетрагидроимидазола (VIII) → I. Конденсация I с CH_3NH_2 и $(CH_3)_2NH$ не привела к положительному результату. При конденсации N-ацетил- I (IX) с CH_3NH_2 получено незначительное кол-во основания (предположительно Ia с R = CH_3CO) и значительное кол-во в-ва $C_{15}H_{13}O_2N$, которому приписано, как вероятное, строение производного бенз-(cd)-индолина (X). Р-р 2 *г* II в эфире и C_6H_6 (1 : 1) смешивают с 100 *мл* 8%-ного р-ра CH_2N_2 в C_6H_6, оставляют на 6 дней при ~ 20°, отгоняют р-ритель, растворяют в 50 *мл* 50%-ного CH_3OH, прибавляют 2,3 *г* $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ и 1,7 *г* CH_3COONa, кипятят и разбавляют 3-кратным объемом воды; получают 0,5 *г* семикарбазона III, т. пл. 189—190° (из CH_3OH); III, т. пл. 57° (из CH_3OH). Смесь 350 *мг* III, 35 *мл* 2 н. Na_2CO_3 и 100 *мл* 50%-ного CH_3OH кипятят, прибавляют 500 *мл* воды и экстрагируют эфиром, получают 250 *мг* IV, т. пл. 127,5—128° (из бзл.). Смесь 11,6 *г* III, 36 *мл* этиленгликоля, 500 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ и 300 *мл* C_6H_6 кипятят 14 час. с отделением воды, прибавляют 100 *мл* 2н. Na_2CO_3, в вакууме отгоняют C_6H_6, прибавляют 50%-ный CH_3OH до растворения, кипятят 30 мин., прибавляют 100 *мл* воды и экстрагируют эфиром и этилацетатом; получают 9,02 *г* V, т. пл. 98—99° (из C_6H_{14}-бзл.; 4 : 1). К 3,05 *г* V в 2 *мл* спирта прибавляют смесь 3,8 *г* 40%-ного $(CH_3)_2NH$, 2,7 *мл* 36%-ного формалина и 4,5 *мл* лед. CH_3COOH, через 15 мин. разбавляют водой и подщелачивают; получают 3,1 *г* VI, т. пл. 142—143° (из CH_3OH). К 4,38 *г* VI, в 20 *мл* CH_3OH прибавляют 1,8 *мл* $(CH_3)_2SO_4$. Через 30 мин. нагревают до 30—40°, прибавляют смесь к р-ру 3 *г* KCN с 50 *мл* воды, кипятят 30 мин., разбавляют водой, экстрагируют эфиром и вытяжку обрабатывают разб. CH_3COOH; получают 3,89 *г* VII, т. пл. 128—130° (из сп.). Смесь 200 *мг* VII, 20 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3 \cdot H_2O$ и 4 *мл* ацетона нагревают 1 мин. на водяной бане, отгоняют р-ритель и остаток извлекают эфиром; получают 110 *мг* 4-ацетонилиндолил-(3)-ацетонитрила, т. пл. 135—136° (из бзл.). 1,09 *г* VII в 25 *мл* CH_3OH гидрируют при ~ 20° в присутствии 1,32 *г* $(C_6H_5NHCH_2)_2$, 0,8 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *г* скелетного Ni; получают 580 *мг* VIII, т. пл. 180° (из CH_3OH). Р-р 200 *мг* VIII в 30 *мл* эфира и 10 *мл* этилацетата встряхивают 2 мин. с 3 *мл* 18%-ной HCl, отделяют $(C_6H_5NHCl_2)_2 \cdot 2HCl$ и из фильтрата получают I в виде масла. Смесь 5,85 *г* индола (XI), 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *г* CH_3COONa кипятят 3 часа, в вакууме отгоняют $(CH_3CO)_2O$, прибавляют воду, эфир и 2 н. H_2SO_4; и получают 4,9 *г* N-ацетил-XI, т. кип. 140—150°/12 *мм*. Аналогично из 3 *г* индолил-(3)-ацетонитрила (XII) получают 2,52 *г* N-ацетил-XII (XIII), т. пл. 113—114° (из сп.), и из 3,1 *г* VII получают 2,27 *г* N-ацетил-VII (XIV), т. пл. 140—141° (из сп.). Из 2 *г* XIII, аналогично VIII, получают 1,9 *г* 2-(N-ацетилскатил)-1,3-дифенилтетрагидроимидазола, т. пл. 143—144° (из CH_3OH); из 100 *мг* последнего, аналогично I, получают 35 *мг* N-ацетилиндолил-(3)-ацетальдегида, т. пл. 83° (из CH_3OH). Описанным выше методом из 710 *мг* XIV получают 500 *мг* *N*-ацетил-XIV, т. пл. 189° (из этилацетата-CH_3OH); из 300 *мг* последнего получают 90 *мг* N-ацетил-I (XV), т. пл. 123° (из CH_3OH). Смесь 280 *мг* XV, 60 *мл* спирта и 10 *мл* 40%-ного CH_3NH_2 (к последнему добавляют 18%-ную HCl до pH 5,6) оставляют на 23 дня при ~ 20°, в вакууме отгоняют спирт, прибавляют эфир и подкисляют 2 н. HCl; эфир. р-р промывают разб HCl и хроматографируют на Al_2O_3; получают 50 *мг* X, т. пл. 182—183° (из CH_3OH). Кислый водн. р-р подщелачивают 2 н. NaOH, извлекают эфиром и этилацетатом, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в CH_3OH и обрабатывают $(COOH)_2$; получают оксалат Ia (R = CH_3CO), т. пл. 220—235° (из воды). Смесь 150 *мг* XV, 100 *мл* C_2H_5OH и 3 *мл* 40%-ного CH_3NH_2 (к которому добавляют 2 н. HCl до pH 1,7) оставляют на 6 дней при ~ 20° и обрабатывают, как описано выше; наряду с X получают хлоргидрат Ia (R=H), т. пл. 143—146° (из CH_3OH-эф.). В аналогичной р-ции при pH 4,5 Ia не образуется. Ю. Волькенштейн

54389. **Реакция алкилирования тетрагидрокарбазола. (Образование 9-алкилтетрагидрокарбазола и 11-алкилтетрагидрокарбазоленина). Накадзаки, Исоэ** (テトラヒドロカルバゾールのアルキル化反應. 9-アルキルテトラヒドロカルバゾールおよび 11-アルキルテトラヒドロカルバゾレニンの生成. 中崎昌雄, 磯江幸彦). 日本化學雑誌. Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1159—1168 (японск.)

Изучено алкилирование тетрагидрокарбазола (I) различными способами с целью выяснения условий образования 9- и 11-алкилтетрагидрокарбазолов. Метилирование I посредством CH_3J в жидком NH_3 в присутствии $NaNH_2$ привело к образованию главным образом 9-метил-I (II) и лишь небольших кол-в 11-метилтетрагидрокарбазоленина (III). Аналогично при использовании $C_6H_5CH_2Cl$ получены 9- (IV) и 11-бензилтетрагидрокарбазоленины (V) в отношении 4 : 1, с $CH_2{=}CHCH_2Br$ (VI) также образовались 9- (VII) и 11-аллилтетрагидрокарбозоленины (VIII), причем VII в бо́льшем кол-ве. Однако в случае применения $(CH_3)_2CHJ$ (IX) получен лишь 11-изопропилтетрагидрокарбазоленин (X), кроме того, хроматографич. путем выделено немного 1-аза-8,9-бензциклононадиона (XI) и неидентифицированное в-во (XII), содержащее по ИК-спектру группы NH, CO и индолениновую группу. С *трет*-C_4H_9Cl I не реагирует в этих условиях. При р-ции с $(C_6H_5)_3CCl$ получены трифенилметан (XIII), трифенилкарбинол (XIV), 2,3-циклопентенохинолон-4 (XV) и неизвестное в-во (XVI). По р-ции Гриньяра из I и соответственно CH_3J, $C_6H_5CH_2Cl$, VI, *трет*-C_4H_9Cl во всех случаях получены только соответствующие 11-производные: III, V, VIII, X и 11-*трет*-бутил-I (XVII). Однако при р-ции Гриньяра между I и $(C_6H_5)_3CCl$ образуется немного 9-трифенилметил-I (XVIII) и неидентифици-

рованный продукт. Разница в результатах алкилирования I в жидком NH_3 с $NaNH_2$ посредством галоидных алкилов или по Гриньяру объяснена тем, что в случае р-ции Гриньяра благодаря образованию внутрикомплексной связи в промежуточном (XIX) (где X — галоид, а R — алкил) предпочтительно образуются 11-замещ. Аналогично I проходит алкилирование индола (XX): в жидком NH_3 с $NaNH_2$ при использовании $C_6H_5CH_2Cl$ и VI получены соответственно N-аллил- (XXI) или N-бензолиндол (XXII), а при р-ции Гриньяра между XX и VI получен 3-аллилиндол (XXIII); XXIII образуется также при действии VI на Na-производное XX. Алкилирование I по описанному ранее методу (Zanett G. U., Lettivi E., Gazz. chim. ital., 1894, 24, II, 115) посредством $CHCl_3$ в спирте в присутствии C_2H_5ONa приводит к 11-производному, те же результаты получены в спиртоводн. смеси в присутствии KOH. 11-производные образуются также при алкилировании I посредством IV в спиртощел. или спиртоводн. щел. средах. Исключительно 11-замещ. получаются при алкилировании I галоидными алкилами в спиртоводной среде без катализаторов. В 200 *мл* жидкого NH_3 + небольшое кол-во $Cu(NO_3)_2$ растворяют 0,45 *г* Na, добавляют 3 *г* I и по каплям 2,75 *г* CH_3J, через 30 мин. прекращают охлаждать, после испарения NH_3 разбавляют водой, получают 3,3 *г* II, т. пл. 50—52° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 113—114° (из сп.); из фильтрата (после отделения II) извлекают эфиром и выделяют в виде пикрата III, т. пл. 169°. Аналогично из 5 *г* I и $C_6H_5CH_2Cl$ получено 5,8 *г* IV, т. кип. 195°/2 *мм*, т. пл. 49—50,5° (из разб. сп.), пикрат, т. пл. 110—111°; и V, т. пл. 85—86° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 176—177,5° (из сп.); из 5 *г* I и VI получено 2,5 *г* VII, т. кип. 157°/3 *мм*, $n^{21}D$ 1,6010, пикрат, т. пл. 76—77°, и 2,1 *г* VIII, т. пл. 57—58° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 142—143°; из 5 *г* I и IX получено 1,1 *г* X, т. пл. 78—79° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 180—181°; кроме того получено 3 *г* смеси, хроматографией которой на Al_2O_3 (элюирование бензолом, смесью бензол-эфир и эфиром) получено 0,45 *г* XII, т. пл. 115° и 0,1 *г* XI, т. пл. 156—157° (из эф.); из 3 *г* I и $(C_6H_5)_3CCl$ получено (разделены хроматографически) 0,1 *г* XIII, 0,12 *г* XIV, 0,05 *г* XV, т. разл. 312° (из бзл.-эф.) и XVI, т. пл. 146° (из петр. эф.). К реактиву Гриньяра из 3 *г* I (0,64 *г* Mg, 3,8 *г* CH_3J, 30 *мл* эфира) добавляют по каплям 3 *г* CH_3J, перемешивают 2 часа при ~ 20°, после обычной обработки выделяют 0,4 *г* III. Аналогично из 3,4 *г* I и $C_6H_5CH_2Cl$ получено 2,8 *г* V; из 3,4 *г* I и VI получено 1,5 *г* VIII; из 5 *г* I и IX — немного X и 1,3 *г* неизмененного I; из 3,4 *г* I и *трет*-C_4H_9Cl получено 0,6 *г* XVII, т. кип. 89—93°/10^{-3} *мм*, $n^{22}D$ 1,5697, пикрат, т. разл. 121°, из 3,4 *г* I и $(C_6H_5)_3CCl$ немного продукта, пикрат, т. пл. 153—159°, и 6,1 *г* смеси, хроматографией 3 *г* которой выделено 1,3 *г* XIII, 0,1 *г* XVIII, т. пл. 224—225° (из этилбензола) и XIV. К 9 *г* 2-бензилциклогексанона в 18 *мл* CH_3COOH при 130—140° добавляют за 10 мин. 5,2 *г* фенилгидразина, нагревают 50 мин. при 140—170°, удаляют р-ритель в вакууме, извлекают эфиром; из р-ра получают V, выход 51,6%; из эфирного слоя выделяют 1-бензилтетрагидрокарбазол, пикрат, т. пл. 123—124°. 4 *г* XX алкилируют в жидком NH_3 посредством $C_6H_5CH_2Cl$ как I, получают 4,2 *г* XXII, т. пл. 45—46,5° (из сп.), т. кип. 175—179°/2 *мм*. Аналогично из 4 *г* XX и VI получено 2,8 *г* XXII, т. кип. 114—116°/6 *мм*, пикрат, т. пл. 79—79,5°. 4 *г* XX сплавляют с 0,8 *г* Na при 180—200°, измельчают, вводят 30 *мл* C_6H_6 и затем 4,2 *г* VI, кипятят 6 час., получают 2,1 *г* XXIII, т. кип. 109—110°/3,5 *мм*, пикрат, т. пл. 169—170° (из бзл.); по р-ции Гриньяра из 3 *г* XX и VI получено 0,7 *г* XXIII. Смесь р-ра 0,3 *г* Na в 15 *мл* безводн. спирта, 1,5 *г* I, 1,7 *г* $CHCl_3$ и 10 *мл* спирта кипятят 1 час, получают 0,3 *г* 11-дихлорметилтетрагидрокарбазоленин (XXIV), т. пл. 158° (из сп.), пикрат, т. пл. 173°. Аналогично при кипячении 3 *г* I, 25 *мл* спирта, 5 *мл* воды, 7,5 *мл* $CHCl_3$ с р-ром 6,3 *г* KOH в 6,3 *мл* воды и 63 *мл* спирта получают 1,45 *г* XXIV. К смеси 3 *г* I, 10 *мл* спирта, 1,5 *г* KOH за 30 мин. добавляют 3,3 *г* IVa, кипятят 4 час., получают 0,1 *г* V, или к смеси 3 *г* I, 20 *мл* спирта, 10 *мл* воды, 1,5 *г* KOH вводят (30 мин.) 3,3 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, кипятят 6 час., осаждают 1,2 *г* пикрата V. Смесь 1,7 *г* I, 15 *мл* спирта, 10 *мл* воды, 1,7 *г* CH_3J кипятят 9 час., получают 0,1 *г* III; так же из 1 *г* I и $(CH_3)_2CHJ$ получают 0,1 *г* X; из 0,85 *г* I и VI 0,76 *г* VIII; из 1,7 *г* I и $C_6H_5CH_2Cl$—1 *г* V. Приведены данные для УФ-спектров пикратов II, III, IV, V, VII, VIII, X, XVII, XVIII и ИК-спектров пикратов V, VIII и XVII. Л. Яновская

54390. Реакция перегруппировки 9-алкилтетрагидрокарбазолов и реакция деалкилирования в ряду 11-алкилтетрагидрокарбазолениннов и индолениннов. **Накадзаки, Исоэ, Танно** (9-アルキルテトラヒドロカルバゾールの轉移反應および 11-アルキルテトラヒドロカルバゾレニンゝインドレニンの一新開裂反應. 中崎昌雄, 磯江幸彥, 丹野耕平), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1262—1265 (японск.)

В продолжение прошлой работы (см. пред. реф.) изучены р-ции перехода алкильной группы из положения 9 в 11 у тетрагидрокарбазолов (I) и деалкилирование 11-алкилтетрагидрокарбазолениннов и 3,3-диалкилиндолениннов. При нагревании (150—160°, 22 часа) 0,7 *г* 9-метил-I с 6 н. HCl дали смесь, из которой выделено 48 *мг* пикрата 11-метилтетрагидрокарбазоленина. Аналогично из 0,26 *г* 9-бензил-I при действии 6 н. HCl (165—180°, 2 часа) получено 50 *мг* пикрата 11-бензилтетрагидрокарбазоленина. 11-*трет*-бутилтетрагидрокарбазоленин (II) чрезвычайно легко отщепляет *трет*-бутильную группу: уже при кипячении его пикрата в спирт. р-ре (2 часа) образуется пикрат I; отщепление *трет*-бутильной группы с образованием пикрата I проходит также при нагревании пикрата выше т-ры плавления; при нагревании II с 2 н. HCl на водяной бане получен I. Значительно труднее проходит отщепление алкильных групп и образование I из 11-бензилтетрагидрокарбазоленина и 11-изопропилтетрагидрокарбазоленина, в этом случае р-ция проходит при нагревании с 4 н. HCl при 170—180° в течение 21 часа. Отщепление *трет*-бутильной группы от 2,3-диметил-3-*трет*-бутилиндоленина (III) с образованием 2,3-диметилиндола (IV) проходит несколько труднее, чем у II: необходимо 10-мин. кипячение продукта с 2 н. HCl. 2,3-диметил-3-бензилиндоленин (V) отщепляет бензильную группу труднее чем *трет*-бутильное производное, но легче соответствующего тетрагидрокарбазолениннового производного: для проведения отщепления продукт нагревают с 4 н. HCl 6 час. при 140°. К гриньярову реактиву из 7,2 *г* IV (1,9 *г* Mg, 14,8 *г* CH_3J, 70 *мл* безводн. эфира) добавляют р-р 7,7 *г* *трет*-C_4H_9Cl в 10 *мл* эфира, перемешивают при ~ 20°, после обычной обработки выделяют 3,2 *г* III, т. кип. 120—122°/6,5 *мм*, т. пл. 42,5—43,5° (после возгонки при 40—50°/4 *мм*); пикрат, т. пл. 129—130° (разл.). Аналогично III получено из 7,2 *г* IV 7,5 *г* V, т. кип. 150—152°/3,5 *мм*, т. пл. 48—49° (после возгонки при 70—80°/4—5 *мм*). Для III и V даны частоты в ИК-спектрах. Л. Яновская

54391. Химия индола. Сообщение IX. Простой синтез солей N-[β-(индолил-3)-этил]-пиридиния или изохинолиния из грамина. **Тезинг, Рамлох, Виллерзинн** (Beiträge zur Chemie des Indols. IX. Mitteilung: Eine einfache Synthese von N-[β(Indoyl- (3) -äthyl]-pyridinium-sowie-isochinolinium-

Salzen aus Cramin. Thesing Jan, Ramloch Herbert, Willersinn Carl-Heinz), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2896—2903 (нем.)

Описан новый способ синтеза солей N-[β-(индолил-3)-этил]-пиридиния (I) или изохинолиния (II), основанный на взаимодействии метилсульфата триметилскатиламмония (III) с бромидами N-фенацилпиридиния (IV) или N-фенацилизохинолиния (V) и последующем расщеплении образующихся при этой р-ции α-бензоил-I (VI) или α-бензоил-II (VII). К суспензии 60 ммолей $LiAlH_4$ в 40 *мл* абс. эфира прибавляют р-р 30 ммолей метилового эфира пиридил-4-уксусной к-ты (VIII) в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 2 часа, обрабатывают 6 *мл* этилацетата и 5 *мл* водн. CH_3OH, осадок растворяют добавлением HCl (к-ты), эфирный слой взбалтывают с 2 н. HCl, в водн. кислом слое растворяют 10 *г* винной к-ты, подщелачивают при 0° р-ром 30 *г* NaOH в 40 *мл* воды, р-р насыщают K_2CO_3 и извлекают эфиром; получают 4-(β-оксиэтил)-пиридин (IX), выход 73%, т. кип. 145—146°/10 *мм*. При нагревании (60°) 2,61 *г* IX с 1,05 *M* р-ром фенацилбромида (X) в 100 *мл* абс. C_6H_6 получают 4-(β-оксиэтил)-IV (XI), выход 80%, т. пл. 183,5—184,5° (из сп.). Из γ-пиколина и X получают 4-метил-IV (XII), выход колич., т. пл. 262—263°; из 5,6,7,8-тетрагидрохинолина и X (в эф.) — 5,6,7,8-тетрагидро-V (XIII), т. пл. 209—210° (разл., из *изо*-C_3H_7OH). К р-ру 1 ммоля III и 2 ммолей IV в 10 *мл* CH_3OH прибавляют при 20° р-р 1 ммоля $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (XIV) в 10 *мл* CH_3OH, выдерживают 1 мин., подкисляют 1 *мл* 50%-ной CH_3COOH, упаривают в вакууме до 3 *мл* и прибавляют 2 *мл* 20%-ного водн. р-ра К; получают йодид VI (XV), выход 80,4%, т. пл. 182—183° (из водн. CH_3OH; размягчается при 180°); без KJ получают бромид VI, т. пл. 199—200° (разл., из воды). Вместо XIV применяют также NaOH и KOH. Р-р 1 ммоля XV в 10 *мл* CH_3OH нагревают 5 мин. при 70° с 1 *мл* 2 н. NaOH, подкисляют 2 н. CH_3COOH, упаривают и прибавляют KJ; получают йодид I (XVI), выход 96%, т. пл. 213,5—214 (из воды); пикрат I, т. пл. 184—185° (из воды). XVI может быть получен также без выделения XV; к р-ру 10 ммолей III и 10,8 ммолей IV в 100 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 10 ммолей KOH в 100 *мл* абс. KOH и через 5 мин. еще 16,2 ммоля KOH (в виде 2 н. р-ра в CH_3OH), кипятят 15 мин., подкисляют лед. CH_3COOH, фильтруют, отгоняют 190 *мл* CH_3OH и к остатку прибавляют 20 *мл* 20%-ного р-ра KJ; выход XVI 98,3%. Аналогично, при взаимодействии III с V, XI, XII и XIII получают соответственно: йодид II, выход 99%, т. пл. 242—244,5° (из CH_3OH); пикрат N-[β-(индолил-3)-этил]-4-(β-оксиэтил)-пиридиния, выход 44,5%, т. пл. 143—144° (из сп.); йодид N-[β-(индолил-3)-этил]-4-метилпиридиния, выход 96,2%, т. пл. 218—219° (из воды) и йодид N-[β-(индолил-3)-этил]-5,6,7,8-тетрагидроизохинолиния, выход 99%, т. пл. 222—223° (из CH_3OH); бромид, т. пл. 218—219° (из CH_3OH). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 41141.

А. Травин

54392. Конденсации N-диалкиламинометилбензамидов с аминами и амидами. Сообщение VI. Хельман, Хас (Kondensationen von N-Dialkylaminomethylbenzamiden mit Aminen und Amiden. Hellmann Heinrich, Haas Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 50—53 (нем.)

При кипячении N-диметил-(I) и N-диэтиламинометилбензамида (II) с пиперидином (III) или тетрагидрохинолином в толуоле происходит переаминирование и образуются соответственно N-пиперидинометилбензамид (IV) и N-тетрагидрохинолинометилбензамид (V). При взаимодействии I и II с фтальимидом (VI), $C_6H_5SO_2NH_2$, *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCH_3$ или изатином в инертном р-рителе в присутствии небольшого кол-ва NaOH эти амиды замещаются по азоту на $C_6H_5CONHCH_2$-группу. 0,5 моля $C_6H_5CONH_2$ нагревают до растворения с 100 *мл* воды, 0,5 моля 57%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ и 0,5 моля 40%-ного формалина, оставляют на 1 час, насыщают Na_2CO_3, отделяют масло, закристаллизовывают его и переосаждают из C_6H_6 петр. эфиром; выход I 72%, т. пл. 57—59° (не резко). 0,1 моля $C_6H_5CONH_2$ слабо нагревают до растворения с 20 *мл* воды, 0,1 моля $(C_2H_5)_2NH$ и 0,1 моля 40%-ного формалина, выдерживают 1 час при 20°, отгоняют воду в вакууме, под конец при 100° и переосаждают остаток так, как указано выше; выход II 73%, 0,01 моля I, 0,015 моля III и 30 *мл* толуола кипятят 6 час. в токе N_2 и приливают к р-ру 100 *мл* петр эфира; выход IV 93%. Аналогично получают V, выход 88%, т. пл. 129° (из толуола). 0,01 моля VI, 1,8 *г* I, 0,01 *г* NaOH и 100 *мл* толуола кипятят в токе N_2 24 часа; выход N-бензоиламинометил-VI 68%, т. пл. 186° (из толуола). Аналогично из 0,01 моля I и 0,01 моля $C_6H_5SO_2NH_2$ в 30 *мл* толуола (кипячение 6 час.) получают N-бензоиламинометилбензолсульфамид, выход 86%, т. пл. 160° (из бзл.-петр. эф.). N-бензоиламинометил-N-метил-*n*-толуолсульфамид, выход 70%, т. пл. 129°. N-бензоиламинометилизатин, выход 75%, т. пл. 186° (из сп.). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 58093.

Г. Браз

54393. Некоторые эфиры N-метил-3-оксипиперидина. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий (Niektoré estery N-methyl-3-hydroxypiperidinu. Dúbravková L., Ježo I., Sefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1956, 10, № 7, 421—425 (словац.; рез. русск., нем.)

В поисках гипотенсивных средств синтезирован ряд эфиров типа 3-$RCOOC_5H_9NCH_3$ (I). К 0,1 моля N-метил-3-оксипиперидина в 50 *мл* абс. C_6H_6 добавляют по каплям (30°) 0,1 моля RCOCl в 60—100 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа, полученный хлоргидрат эфира разлагают K_2CO_3. Перечисляются: R в I, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. пикрата в °C: CH_3 70, 77—79/15, 119—120; C_2H_5 70, 92—93/15, 140—142; C_3H_7, 63,5, 105—110/14, 135—137; $C_2H_5CH(CH_3)$, 80, 110—111/15, 162—164; $CH_3CH{=}CH$, 75, 110—112/9, 150—152; $CH_2{=}CHCH_2{=}{=}CH(CH_3)$, 85, 120—121/12, —; (далее все т. пл. пикратов с разл.): C_6H_5, 76,2, 117—118/0,6, 219—220; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 68,9, 155/1, 221—223; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 79, 168/0,3, 213—214; 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$, 70,5, 171—173/0,5, 217—218; пиридил-3, 77,2, 110—111/0,5, 193; 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CH{=}CH$, 70, —, 202—204.

Т. Амбруш

54394. Изучение оснований каменноугольной смолы. Часть VI. Новый синтез 3,5-лутидина. Коулсон, Дитчам (Studies of the coal-tar bases. Part VI. A new synthesis of 3:5-lutidine. Coulson E. A., Ditcham J. B.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 356—359 (англ.)

3,5-Лутидин (I) синтезирован по схеме: диэтиловый эфир α,α'-диметилацетондикарбоновой к-ты (II, III — к-та) → NH_4-соль моноамида III (IV) → 2,4,6-триокси-3,5-диметилпиридин (V) → 2,4,6-трихлор-3,5-диметилпиридин (VI) → I. К смеси 337 *г* диэтилового эфира ацетондикарбоновой к-ты, 478 *г* CH_3J и 337 *г* абс. спирта медленно прибавляют при слабом нагревании р-р C_2H_5ONa (из 77 *г* Na и 1400 *мл* абс. сп.), оставляют на 2 часа при ~20° и отгоняют спирт в вакууме; из остатка выделяют II, выход 87%, т. кип. 119—122°/4,5 *мм*. 335 *г* II смешивают с 335 *мл* NH_4OH (*d* 0,88), охлаждают льдом, насыщают NH_3 и взбалтывают 100 час., выход выделяющейся IV 77,3% (неочищ.), т. пл. 135—140°. Полученное в-во содержит адсорбированную воду и NH_3; попытка удалить эти примеси повторной промывкой эфиром и сушкой при 100° приводит к изменению в-ва и частичному превращению его в V. Получить IV в чистом виде не

удается. 100 *г* **IV** кипятят 20 мин. в токе N_2 с р-ром 32 *г* Na_2CO_3 в 300 *мл* воды, ярко-розовый р-р охлаждают льдом и нейтрализуют CH_3COOH; выход **V** 86% (неочищ.), бледно-розовые кристаллы, т. пл. 231° (из воды). **V** можно получить также кипячением в токе N_2 25 *г* **IV** со смесью 30 *мл* конц. HCl и 50 *мл* воды (15 мин.); к охлажд. р-ру прибавляют NaOH до pH 5 и отфильтровывают выделившийся **V**, выход 90% (неочищ.). **IV** настолько нестойка, что уже при смешении ее (10 *г*) с 1 *экв* HCl (5,3 *мл* конц. HCl + 3 *мл* воды) через 10 мин. **V** выделяется с выходом 86% (неочищ.). При нагревании до 140° (10 мин.) **IV** превращается в в-во, являющееся, по-видимому, имидом β-амино-α,α′-диметилглутаконовой к-ты (**VII**), т. пл. 250° (разл., из воды). **V** (как и 2,4,6-триоксипиридин) обладает настолько выраженным кетонным характером, что его можно рассматривать как циклич. имид **III**. Результаты потенциометрич. титрования 0,1 *M* водн. р-ра **V** указывают на наличие в этом соединении двух функциональных групп с кислотными и одной с основными свойствами; это подтверждается также данными ИК-спектра. Однако при кипячении 1,5 *г* **V** с 4 *г* $(CH_3CO)_2O$ (1,5 часа) получено 2,3 *г* 2,4,6-триацетокси-3,5-диметилпиридина, т. пл. 198° (из CH_3COOH). **V** при нагревании с двойным по весу кол-вом безводн. CH_3COONH_4 (155°, 5 мин.) превращается в **VII**. 72,2 *г* **V** нагревают с 151 *мл* $POCl_3$ (190°, 1,5 часа), выливают на лед и выделяют **VI**, выход 91,7% (неочищ.), т. пл. 78° (из сп.). 96 *г* **VI** и 150 *г* CH_3COOK растворяют в 1200 *мл* теплого CH_3OH, к полученной после охлаждения тонкой суспензии прибавляют 8 *г* $PdCl_2$ и взбалтывают в общей сложности 24 часа в атмосфере H_2 при давлении несколько больше 1 *ат*, причем через 6 час. после начала восстановления прибавляют еще 8 *г* $PdCl_2$ и через 12 час. 4 *г* $PdCl_2$. Фильтрат реакционного р-ра упаривают, остаток растворяют в смеси 56 *мл* конц. H_2SO_4 и 300 *мл* воды, извлекают эфиром, сильно подщелачивают и отгоняют с паром. Полученный **I** высаливают из дистиллата Na_2SO_4, выход 93%, т. кип. 169—170°/767 *мм*. Восстановить подобным образом **V** не удалось. Часть V см. J. Appl. Chem., 1952, 2, 236.

Г. Браз

54395. Фитотоксические соединения и антибиотики. Сообщение 17. Исследование в пиридиновом ряду; новый путь к фузариновой кислоте. Хардеггер, Никлес (Welkstoffe und Antibiotika. 17. Mitteilung. Untersuchungen in der Pyridin-Reihe; ein neuer Weg zur Fusarinsäure. Hardegger E., Nikles E.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 2, 505—513 (нем.)

С целью упрощения способа получения фузариновой (5-*н*-бутилпиридинкарбоновой-2) к-ты разработан новый способ получения промежуточного 2-амино-5-*н*-бутилпиридина (**I**), заключающийся в алкилировании β-пиколина (**II**) н-пропилбромидом в 3-*н*-бутилпиридин (**IIа**) и аминировании **IIа** действием $NaNH_2$, причем образуются 2-амино-3-*н*-бутилпиридин (**III**) с 80%-ным и **I** — с 20%-ным выходами. Попутно из **II** синтезированы 3-*н*-пропил-(**IIб**) 3-*н*-амил-(**IIв**) и 3-*н*-гексил-(**IIг**) пиридины, причем образуются в незначительных кол-вах высококипящие в-ва, вероятно являющиеся продуктами присоединения к CH_3-группе **II** 2 или 3 алкильных остатков. **IIа** окислен H_2O_2 в CH_3COOH в N-оксид (**IV**). Строение **III** доказано превращением через 3-бутилпиридон-2 (**V**) и 2-бром-3-*н*-бутилпиридин (**VI**) в 2-бромникотиновую к-ту (**VII**), причем оказалось, что т-ра плавления **VII** и т-ра плавления ее метилового эфира (**VIIа**) значительно отличаются от ранее описанных, что, возможно, объясняется их диморфизмом (см. Bradlow H. L., Vanderwerf C. A., J. Organ. Chem., 1949, 14, 509), так как при нагревании образцов **VII**, полученных разными способами с KOH, образуется одна и та же 2-оксиникотиновая к-та (**VIII**). При метилировании **VIII** CH_2N_2 получены метиловые эфиры N-метилпиридонкарбоновой-3 (**IX**) и 2-метоксиникотиновой (**X**) к-т. Строение **IX** подтверждено данными УФ-спектра. **X** получается также при р-ции **VIIа** с CH_3OK в CH_3OH. При попытке получения **I** взаимодействием 5-йод-2-аминопиридина (**XI**) (дибензоильное производное, т. пл. 184—187° (из CH_3COOH-петр. эф.)) с *н*-C_4H_9Li образуются с незначительным выходом 2-аминопиридин (**XII**) и в-во, являющееся предположительно 2-амино-5-оксибутилпиридином (**XIII**), т. пл. 71—74°: пикрат, т. пл. 170°, плавится вторично при 230° (разл.), причем, вероятно, образуется 2-амино-5-бутенилпиридин. В аналогичных условиях диацетильное производное **XI** дает в-во, т. пл. 91—92° (из CH_3COOH-гексана), гидролизующееся при нагревании с разб. р-рами NaOH или HCl в **XII**. При попытке превращения **III** в **VI** по Крайгу (J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 231) помимо **VI** образуются трудно отделимые продукты его дальнейшего бромирования. К $NaNH_2$ (из 34,5 *г* Na и 1 *л* жидкого NH_3) добавляют (10 мин.) 140 *г* **II**, затем приливают по каплям 185 *г* *н*-C_3H_7Br, оставляют на 12 час. для испарения NH_3, добавляют 350 *г* льда и извлекают эфиром **IIа**, выход 67%, т. кип. 82,3—83,3°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 88—89° (из сп.); аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. пикрата в °С): **IIб**, 75—77/16, 99—100; **IIв**, 95—96/10, 77—78; **IIг**, 108—109/9, 71—72. 30 *г* **IIа** в 135 *мл* CH_3COOH и 26 *мл* 30%-ного р-ра H_2O_2 нагревают 3 часа при 45°, добавляют 20 *мл* H_2O_2, нагревают 15 час. при 45°, упаривают в вакууме, остаток растирают с сухой Na_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$ **IV**, выход 29 *г*, т. кип. (в вакууме) 174—176°; пикрат, т. пл. 93—94° (из *изо*-C_3H_7OH). К $NaNH_2$ (из 17 *г* Na и 1 *л* NH_3) добавляют 0,2 *л* *n*-цимола, слабо нагревают для удаления NH_3, добавляют 67 *г* **IIа**, нагревают 3,5 часа при 150—170°, приливают 300 *мл* 6 н. HCl со льдом, подщелачивают 6 н. р-ром NaOH, продукт извлекают CH_2Cl_2, перегоняют в вакууме, превращают в смесь пикратов и кристаллизацией из CH_3COOH выделяют пикраты **III**, т. пл. 179—181°, и **I**, т. пл. 211—214°, которые разлагают 2 н. р-ром NaOH, перегоняют с паром, к дистиллату добавляют KOH и извлекают CH_2Cl_2 **III**, т. пл. 47—49°; диацетильное производное, т. кип. 147—151° (в высоком вакууме), или **I**, т. пл. 35—36°. 0,75 *г* **III** в 9 *мл* воды и 1,6 *г* конц. H_2SO_4 диазотируют при 0° 0,6 *г* $NaNO_2$, оставляют на 12 час., нагревают при 100°, извлекают $CHCl_3$, разлагают разб. р-ром Na_2CO_3 и получают **V**, выход 0,73 *г*, т. пл. 89—90° (из гексана); пикрат, т. пл. 104—105° (из CH_3COOH-гексана). 0,3 *г* **V** и 1 *г* PBr_3 кипятят 2 часа и получают **VI**, выход 0,12 *г*. К кипящей смеси 0,43 *г* **VI** и 20 *мл* воды постепенно приливают 3 *г* $KMnO_4$ и получают **VII**, т. пл. 250° (разл.; из воды); **VIIа**, т. кип. 134—136°/12 *мм*, т. пл. 33—35° (из эф.). 0,47 *г* **VII**, 6 *г* KOH и 9 *мл* воды нагревают 5 час. при 180°, приливают 6,5 *мл* конц. HNO_3 и извлекают эфиром **VIII**, выход 0,26 *г*, т. пл. 259—261° (из воды). 6,6 *г* **VIIа** и р-р CH_3OK (из 1,7 *г* K и 30 *мл* CH_3OH) нагревают 17 час. при 120° и получают **X**, выход 3,6 *г*, т. кип. 114—115°/12 *мм*, т. пл. 28—29° (из эф.-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 99—100° (разл.). К р-ру 0,085 *г* **VIII** в 4 *мл* CH_3OH приливают избыток эфирного р-ра CH_2N_2, перегоняют в вакууме и получают **X**, выход 0,031 *г*, и **IX**, т. пл. 70—71° (из эф.). К 30 ммолям *н*-C_4H_9Li в 30 *мл* эфира добавляют в течение 10 мин. при —50 ÷ —60° в атмосфере N_2 2,21 *г* **XI** в 50 *мл* эфира, через 10 мин. при —40 — —55° приливают р-р 2,16 *г* C_3H_7CHO в 10 *мл* эфира, нагревают в течение 30 мин. до 0°, добавляют 10 *мл* воды и 50 *мл* 2 н. HCl и получают **XII**, выход 0,26 *г*, и **XIII**, выход 0,42 *г*. Сообщение 16 см. РЖХим, 1957, 44718.

Д. Витковский

54396. Аминоокиси физиологически активных соединений. Часть I. Аминоокиси производных изоникотиновой кислоты. Экштейн, Горчица, Коцва (Aminotlenki związków fizjologicznie czynnych. Część I. Aminotlenki pochodnych kwasu izonikotynowego. Eckstein Marian, Gorczyca Maria, Kocwa Aleksander), Dissert. pharmac. PAN, 1956, 8, № 4, 239—247 (польск.; рез. русск., англ.)

Для определения влияния на физиологич. активность N-окисной группы получена N-окись гидразида изоникотиновой к-ты (**I**) и ряд производных **I**. 10 *г* N-окиси изоникотиновой к-ты (**II**) в 200 *мл* абс. спирта насыщают при 0° HCl (газ), через 2—3 часа удаляют спирт, обрабатывают водой, NaOH, извлекают $CHCl_3$, получают N-окись этилового эфира изоникотиновой к-ты (**III**), выход 60—76%. 11,3 *г* **II** в 26 *мл* безводн. спирта и 11 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 3—6 час. на водяной бане, подщелачивают и извлекают **III** $CHCl_3$, выход **III** 80%, пикрат, т. пл. 122°. Аналогично получены эфиры изоникотиновой к-ты (даны эфир, т. пл. в °C, т. пл. пикрата в °C): метиловый, 120—121, 119; *н*-пропиловый, 90—91, 125—126; изопропиловый, 72, 127—128 (последние два эфира получены только по второму способу). **III** нагревают 5 мин. на водяной бане с гидразингидратом, получают **I**, выход 98%, т. пл. 219° (из сп.), а не 234°, как указано ранее (РЖХим, 1954, 30578), где, по-видимому, была смесь **I** и **II**, так как при окислении гидразида изоникотиновой к-ты посредством 30%-ной H_2O_2 в лед. CH_3COOH по вышеописанному способу получено в-во с т. пл. 234—235°, которое удалось раскристаллизовать из воды на **II** и **I** (выделен из маточного р-ра). Конденсацией **I** с альдегидами (метанол или этанол, кипячение 30 мин.— 1 час) удалось получить с выходом 60—100% соответствующие N-окиси изоникотинилгидразонов (даны альдегид, выход в % и т. пл. °C N-окиси изоникотинилгидразона): коричный альдегид, 90,8, 244; 2-нитрокоричный альдегид, 80,5, 277; 2-оксибензойный альдегид, 93, 272; 4-окси-бензальдегид, 100, 288—290; 4-метоксибензальдегид, 99,5, 255; 2-нитробензальдегид, 80,4, 296—297; 3-нитробензальдегид, 92,3, 284—285; 4-нитробензальдегид, 94,5, 274—280; 4-хлорбензальдегид, 93, 279—280; 2-карбоксибензальдегид, 70, 203—204 и 170 (для моногидрата); 4-ацетаминобензальдегид, 67, 238—239; 2-окси-5-бромбензальдегид, 91,2, 282—283; 3-метокси-4-оксибензальдегид, 86, 285—287; 2,3-диметоксибензальдегид, 96,3, 254—255; 2,5-диметоксибензальдегид, 90, 236—237; 3,4-метилендиоксибензальдегид, 98, 268—269; 1-нафтальдегид, 90, 258—259; 2-окси-1-нафтальдегид, 69, 285—286; 2-этокси-1-нафтальдегид, 64,5, 227—228; фурфурол, 100, 243—244; 4-формилантипирин, 78, 270—271. Из **I** и метилизобутилкетона (кипячение в метаноле 8 час.) получена N-окись изоникотинилгидразона метилизобутилкетона; выход 80%, т. пл. 167—169°; аналогично из **I** и диацетила получена ди-N-окись диизоникотинилгидразона диацетила, выход 95%, т. пл. 308—310° (из воды). **I** в 10 раз менее токсичен, чем гидразид изоникотиновой к-ты. Л. Яновская

54397. Синтез азотсодержащих кетонов. VI. Ацилирование 2-этил- и 2-изобутилпиридина. Осач, Левин (The synthesis of nitrogen-containing ketones. VI. The acylation of 2-ethyl- and 2-isobutyl-pyridine. Osuch Carl, Levine Robert), J. Organ. Chem., 1956, 21. № 10, 1099—1101 (англ.)

Взаимодействием 2-алкилпиридинов 2-RC_5H_4N (**I**) с $R'COOCH_3$ (**II**) в присутствии C_6H_5Li (**III**), CH_3Li или $NaNH_2$ синтезированы кетоны 2-$R'CORCHC_5H_4N$ (**IV**). При алифатич. R′, наряду с **IV**, образуются также карбинолы $R'C(OH)[2\text{-}CHRC_5H_4N]_2$ (**V**). Наиболее эффективным конденсирующим средством является **III**. К р-ру **III** (из 0,8 моля Li и 0,4 моля C_6H_5Br) в 400 *мл* безводн. эфира прибавляют за 15—20 мин. р-р 0,4 моля **I** ($R = C_2H_5$) (**Iа**) в 50 *мл* безводн. эфира кипятят 30 мин., прибавляют 0,2 моля **II** ($R' = CH_3$) в 25 *мл* безводн. эфира, кипятят 30 мин., выливают в смесь 300—400 *г* льда и 100 *мл* конц. HCl, эфирный слой извлекают несколько раз 6 н. HCl (по 100 *мл*), кислый водн. слой подщелачивают твердым K_2CO_3 и извлекают эфиром; получают **IV** ($R = R' = CH_3$), выход 52,4%, т. кип. 96—97°/7,1 *мм*; пикрат, т. пл. 111,1—113°, и **V** ($R = R' = CH_3$), выход 19,7%, т. кип. 162—164°/2,3 *мм*. Аналогично получают следующие **IV** и **V** (указаны R, R′, выход **IV** в %, т. кип. **IV** в °C/*мм*, т. пл. пикрата **IV** в °C, выход **V** в %, т. кип. **V** в °C/мм): *изо*-C_3H_7, CH_3, 70,8, 105—111/9, 117,8—119, 3,2 114—150/1; CH_3, C_2H_5, 65,3, 83—85/2,1—, стифнат, т. пл. 108—109,8°; тринитро-*м*-крезолат, т. пл. 105,5—107°; 3,3, 124—140/1,3; дипикрат, т. пл. 169—169,6°; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 67,2, 86—88/1,8, 99,8—100,6, —, —; CH_3, C_6H_5, (**IVа**), 67, 8, 163—164/5, т. пл. 67,2—68,2°, 162,4—163,1, —, —; *изо*-C_3H_7, C_6H_5, 82,4, 135—142/1,5, 133,9—134,7, —, —; CH_3, пиридил-4, 73,5, 131—133/1, 186,2—187,2, —, —; *изо*-C_3H_7, пиридил-4, 69,2, 140—141/1, 186,6—188 (дипикрат), —, —; CH_3, *изо*-C_3H_7 (ацилирование этиловым эфиром изомасляной к-ты (**VI**), 71,7, 75—77,5/1,3, 114,8—115,6, —, —; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7 (ацилирование **VI**), 63,7, 83—87/1,7, 121—122,3, —, —. При аналогичной р-ции **I** ($R =$ *изо*-C_3H_7) (**Iб**) с **II** ($R' = C_6H_5$) (**IIа**), наряду с неизмененными **Iб** и **IIа**, получают $(C_6H_5)_3COH$, выход 21,5%. К р-ру CH_3Li (из 0,6 моля Li и 0,3 моля CH_3J) в 400 *мл* безводн. эфира прибавляют за 25 мин. 0,285 моля **I** ($R = CH_3$) (**Iв**) в 30 *мл* безводн. эфира, кипятят 30 мин., прибавляют 0,142 моля **IIа**, кипятят 30 мин. и обрабатывают, как указано выше; получают **IV** ($R = H$, $R' = C_6H_5$) (**IVб**), выход 48,4%, т. кип. 144—148°/1,5 *мм*, т. пл. 52,5—54°; пикрат, т. пл. 181—182°; из нейтр. эфир. р-ра выделяют 5,8 *г* **IIа**, 1 *г* $C_6H_5COCH_3$ и 2,3 *г* α-метилстирола. При увеличении времени кипячения CH_3Li с **Iв** до 1, 2 и 4 час. выходы **IVб** повышаются соответственно до 52%, 61,2% и 61,2%. В аналогичном опыте с **Iа** получают **IVа** с выходом 25,5%. К суспензии 0,4 моля $NaNH_2$ в 300 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,4 моля **Iв**, размешивают 15—20 мин., прибавляют за 25—35 мин. р-р 0,2 моля **IIа** в 35 *мл* безводн. эфира, размешивают 1 час; после обычной обработки получают **IVб**, выход 50,2%; в аналогичном опыте с **Iа** получают **IVа**, выход 42,2%. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 8041.

А. Травин

54398. Изыскания новых трипаноцидов. Часть III. Некоторые аналоги сурамина. Адамс, Ашли, Бейдер (A search for new trypanocides. Part III. Some analogues of suramin. Adams A., Ashley J. N., Bader H.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3739—3744 (англ.)

Синтезированы гетероциклич. аналоги сурамина (**I**) (Fourneau и др., C. r. Acad. Sci., 1924, 178, 675), отличающиеся от **I** наличием в молекулах, вместо конечных нафталиновых ядер, 2-тиазолил-, 2-пиридил-, 5-сульфо-2-пиридил- и 4-карбокси-3-оксифенилгрупп. Конденсацией аминов RH_2 с 4-метил-3-нитробензоилхлоридом (**II**) получены нитроамиды (**IIIа—г**), которые при восстановлении NO_2-группы дают аминоамиды (**IVа—г**); последние с *м*-нитробензоилхлоридом (**V**) или *м*-нитробензолсульфонилхлоридом образуют нитроамиды (**VIа—ж**), вновь восстановленные в аминоамиды (**VIIа—ж**). Обработка **VII** $COCl_2$ приводит к *симм*-мочевинам (**VIIIа—ж**). 4-аминосалициловая к-та (**IX**) с **II** в ацетоне дает ожидаемый **IIIг**, тогда как при проведении этой р-ции в условиях Шоттен — Баумана образуются O,N-ди-(4-метил-3-нитробензоил)-*м*-аминофенол (**X**), 4-метил-3-нитробензойная к-та (**XI**) и соль **IX** с **XI**. При обработке $COCl_2$ **IX** и **IVг**

получены *симм*-мочевины (XII) и (XIII) соответственно. Все полученные соединения оказались неактивными в отношении *Trypanosoma congolense* и *T. rhodesiense*. К р-ру 10,5 *г* 2-аминотиазола в 30 *мл* абс. пиридина (**XIV**) при 0° добавляют 21 *г* **II**, смесь нагревают (100°, 10 мин.), выливают в 1 *л* воды и выделяют **IIIa**, выход 88%, т. пл. 192° (из сп.). Аналогично получают **IIIб**, выход 96%, т. пл. 152—153° (из сп. или бзл.), и **IIIв**, выход 78%, т. пл. 316° (разл.; осажден к-той из разб. NaOH). 1 моль **IX** и 0,5 моля **II** кипятят в 1 *л* ацетона 1 час, выделившийся осадок обрабатывают последовательно р-ром 110 *г* Na_2CO_3 в 1,5 *л* воды и 1,5 *л* 1 н. HCl, выход **IIIг** 92%, т. пл. 264—265° (разл.; из **XIV**). Суспензию 105,2 *г* **IIIa** в 2 *л* CH_3COOH (**XV**) гидрируют (~ 20°, 20 час.) над 5 *г* PtO_2, нагревают и к фильтрату добавляют равный объем воды и разб. NaOH осаждают **IVa**, выход 82%,

RNHCO—C₆H₃(CH₃)—R′ (III, IV, VI, VII); [RNHCO—C₆H₃(CH₃)—NH—X—C₆H₄—NH—]₂CO (VIII)

III R′ = NO_2, **IV** R′ = NH_2, **VI** R′ = NH — X — $C_6H_4NO_2$-*м*, **VII** R′ = NH — X — $C_6H_4NH_2$-*м*; **VI — VIII а — г** X = CO, **д — ж** X = SO_2; **III**, **IV**, **VI — VIII а**, **д** R = 2-тиазолил; **б**, **е** R = 2-пиридил; **в**, **ж** R = 5-сульфо-2-пиридил; **г** R = 4-карбокси-3-оксифенил.

т. пл. 208° (из сп.). Аналогично получают другие **IV** (перечисляются **IV**, выход в %, т. пл. в °С): **б**, 64, 182,5—183 (из сп.); **в**, 70 (в разб. NaOH при 25° и 20 *ат*), 306 (осажден к-той из разб. NaOH); **г**, 91, 251 (разл.; осажден к-той из разб. NaOH-сп.). **VIa** получают аналогично **IIIa** из **IVa** и **V** в **XIV**, выход 94%, т. пл. 283—285° (из водн. **XIV**). К 30 *г* **IVa** в 155 *мл* **XIV** добавляют 28,5 *г* *м*-$O_2NC_6H_4SO_2Cl$, нагревают (100°, 1 час), выливают в 5 *л* воды и через ~ 12 час. выделяют **VIд**, т. пл. 215—217° (из водн. **XIV**). 143 *г* **IVг** и 93 *г* **V** кипятят 3 часа в 2 *л* ацетона, осадок перемешивают с 100 *г* $NaHCO_3$ в 3 *л* воды (10 мин.) и с 4 *л* 2 н. NaOH (1 час), через ~ 12 час. фильтруют, фильтрат разбавляют 1 *л* спирта, подкисляют **XV** и очищают осаждением HCl из разб. NaOH-спирта, выход **VIг** 50%, т. пл 271—272° (разл.). Аналогично получены другие **VI** (перечисляются **VI**, выход в %, т. пл. в °С): **б**, 90, 228,5 (из CH_3OH или разб. **XIV**); **е**, 90, 192—193 (из разб. **XIV**); **в**, 74, 312 (очищен как **VIг**); **ж**, 44, 223 (очищен как **VIг**). **VII** получают из **VI** так же, как **IV** из **III**; получены следующие **VII** (перечисляются **VII**, выход в %, в скобках условия р-ции, т. пл. в °С): **а**, 90 (в **XV**, 68°, 20 *ат*), 270—270,5 (из разб. **XIV**); **д**, 94 (в разб. NaOH, 25°, 21 *ат*), 287—289 (из разб. **XIV**); **б**, 90 (в сп.), 217 (из сп.); **е**, 80 (в сп.), 206—207 (из сп.); **в**, 74 (в разб. NaOH), 287 (разл.; очищен как **VIг**); **ж**, 83 (как **VIIд**), 240—250 (разл.; очищен как **VIг**); **г**, 50, 243—244 (разл.; из **XIV**). 11,9 *г* **IX** и 15,5 г **II** в 200 *мл* 3%-ного NaOH встряхивают (1 час), фильтруют (фильтрат А); осадок перемешивают (10 мин.) с 50 *мл* 1 н. NaOH, из фильтрата добавлением **XV** выделяют 2,9 *г* **XI**, т. пл. 190°, осадок — **X**, выход 5,9 *г*, т. пл. 167—168° и вторично 191° (из толуола); при подкислении фильтрата А **XV** выделяют 7,7 *г* соли **IX**. **XI**, т. пл. 165° (разл.; из толуола). К 11,6 *г* **VIIa** в 200 *мл* **XV** добавляют 11,6 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 11,6 *мл* воды, в смесь пропускают $COCl_2$ (30 мин.), массу выливают в 1,5 *л* воды, оставляют на ~ 12 час., осадок растворяют в 500 *мл* кипящего **XIV** и профильтрованный р-р выливают в 3 *л* воды и нагревают при 100°, выход **VIIIa** 56%, т. пл. 305—307° (из водн. **XIV** или водн. **XV**). Аналогично получают другие **VIII** (перечисляются **VIII**, выход в %, т. пл. в °С): **д**, 70, 240—245 (разл.; очищен как **VIг**); **б**, 53, 266 (из разб. **XIV**); **е**, 60, 220 (разл.; осажден из сп. эфиром); **в**, 91, 300 (разл.; очищен как **VIг**); **ж**, 84, т. разл. > 295° (очищен как **VIг**); **г**, 65, 250—253 (разл.). Р-р 10 *г* дигидрата Na-соли **IX** в 100 *мл* 2 н. NaOH-ацетона (1 : 1) обрабатывают $COCl_2$ как в случае **VIIIa**, выход **XII** 83%, т. пл. 300° (очищен как **VIг**); аналогично получают **XIII**, выход 80%, т. пл. 289—290° (разл.; из **XIV**). Часть II см. РЖХим, 1957, 37642. С. Гурвич

54399. Сложные эфиры бициклических аминоспиртов как возможные спазмолитики. I. Синтез 2-оксиоктагидрохинолизина и его сложных эфиров. Родс, Сойн (Esters of bicyclic aminoalcohols as potential antispasmodics. I. The synthesis of 2-hydroxyoctahydroquinolizine and some of its esters. Rhodes Harold J., Soine Taito O.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **95**, № 11, 746—753 (англ.)

Описан синтез 2-оксиоктагидрохинолизина (**I**), его 2-хлораналога (**II**) и сложных эфиров RR′CHCOOR″ (**III**), где R″ — октагидрохинолизинил-2. Эфиры получены взаимодействием **I** с RR′CHCOCl. Синтез 2-кетоаналога **I** (**IV**) осуществлен известным методом (Clemo G. R. и др., J. Chem. Soc., 1937, 1518), в который авторами внесены значительные улучшения. Р-р 0,142 моля хлоргидрата **IV** в 200 *мл* воды гидрируют при ~20° и начальном давл. ~ 4 *ат* в присутствии 0,4 *г* Pt (из PtO_2) и 0,1 *г* безводн. $FeSO_4$ до поглощения вычисленного кол-ва H_2 (~ 6 час.), фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают 50%-ным р-ром KOH и извлекают эфиром; получают **I**, выход 90%, т. кип. 132—133°/15 *мм*, т. пл. 91—92° (из петр. эф.). В р-р 5 *г* **I** в 30 *мл* $CHCl_3$ пропускают сухой HCl до прекращения выпадения осадка, нагревают до кипения, прибавляют за 20 мин. 25 *г* $SOCl_2$, кипятят 1 час, отгоняют в вакууме р-ритель и избыток $SOCl_2$, дважды прибавляют и отгоняют по 20 *мл* абс. спирта, остаток обрабатывают р-ром KOH и твердым K_2CO_3 и последовательно извлекают эфиром и $CHCl_3$; из объединенного экстракта выделяют 2,8 *г* **II**, т. кип. 107—109°/12 *мм*, и 2,3 *г* **I**; бромметилат **I**, т. пл. 238—239° (из *изо*-C_3H_7OH). Каталитич. гидрированием $C_6H_5CH_2COOH$, $(C_6H_5)_2CHCOOH$ (**V**), $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ и $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$ получены соответствующие к-ты с алициклич. радикалами (выходы соответственно: 91, 69,2, 84 и 80%). Смесь 0,0129 моля **V** и 10 *г* $SOCl_2$ кипятят 2 часа, отгоняют избыток $SOCl_2$, остаток растворяют в 25 *мл* сухого C_6H_6, прибавляют р-р 0,0129 моля **I** в сухом C_6H_6, кипятят 19 час., по охлаждении прибавляют избыток р-ра HCl (газ) в эфире, отгоняют р-рители в вакууме, остаток промывают петр. эфиром; получают 4,1 *г* неочищ. **III**. Водн. р-р 2 *г* этого продукта подщелачивают р-ром KOH, извлекают эфиром, отгоняют эфир, остаток растворяют в 20 *мл* петр. эфира и хроматографируют на Al_2O_3; получают **III** ($R=R'=C_6H_5$) (**IIIa**), который выделяют в виде хлоргидрата, выход 63,5%, т. пл. 210—211° (из смеси ацетон-петр. эф.). Вторую порцию **IIIa**, выделенную аналогичным образом из остальной части неочищ. **III** (2,1 *г*), превращают обычным методом в бромметилат **IIIa**, т. пл. 239,5—240,5°. В условиях, близких к описанным выше, получены следующие **III** (указаны R, R′, выход в %, т. пл. хлоргидрата в °С, т. пл. бромметилата в °С; в скобках указаны р-рители при кристаллизации: а — ацетон-петр. эф.; б — эф.-*изо*-C_3H_7OH; в — абс. сп.-метилизобутилкетон (**VI**); г — петр. эф.-**VI**; д — **VI**; е — *изо*-C_3H_7OH-сп.-эф.): C_2H_5, C_2H_5 (**IIIб**), 83,5, 159—160 (а), 251,5—252,5 (б); C_6H_5, C_2H_5 (**IIIв**), 83,1, 173—174 (а), 222—223 (в); C_6H_5, H (**IIIг**), 66,2, 166—167 (а), 203—204 (б); C_6H_{11}, H, 81,2, 154—155 (г), 244—245 (разл., б); $C_6H_5CH_2$, H (**IIIд**), 67,3 153—154 (а), 199—200 (б); $C_6H_{11}CH_2$, H, 84,7, 182,5—183,5 (г), 205—

206 (д); C_6H_{11}, C_6H_{11}, 62,3, 190—200 (а), 253—254 (разл., б); $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 71, 159,5—160,5 (а), 214,5—215,5 (б); $C_6H_{11}CH_2$, $C_6H_{11}CH_2$ 52,3 231,5—232,5 (а), 227—228 (б); RR′CH-ксантенил-9 (IIIе), 71,7, 258—259 (а), 252—253 (е); RR′CH-флуоренил-9, 79,4, —, 216—217 (разл., в). Попытка получить IIIе взаимодействием ксантенкарбоновой-9 к-ты или ее Ag-соли с II не привела к положительному результату. При фармакологич. испытании III найдено, что бромметилаты IIIа, IIIв и IIIд обладают высоким и бромметилаты IIIб, IIIг и IIIе — умеренным ганглиоблокирующим действием. Из всех соединений только бромметилат IIIе обладает значительным антропиноподобным действием. А. Травин

54400. Амиостатические яды. IX. Синтез сульфамила и сульфокислоты производных 3-аминогидрокарбостирила. X. Синтез йодпроизводных 3-аминогидрокарбостирила. Хасимото (無筋静毒の研究. 第9報. 3-Aminohydrocarbostyrilのスルホンアミド及びスルホン酸誘導體の合成. 第10報. 3-Aminohydrocarbostynilのヨード化合體の合成, 橋本德二), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 103—104; 105—106 (японск.; рез. англ.)

IX. 3- ацетаминогидрокарбостирил-6- сульфохлорид, полученный из 3-ацетаминогидрокарбостирила (I) и $HOSO_2Cl$ при 50°, превращен с NH_4OH в 6-сульфамид (II), т. разл. 298—299°, а при кипячении с большим кол-вом воды в 6-сульфокислоту (т. разл. 320°), которые разб. к-той деацетилируют в 3-аминогидрокарбостирил-6-сульфамид (III), т. разл. 229—230°, и 3-аминогидрокарбостирил-6-сульфокислоту (IV) (т. разл. 300°) соответственно. Положение сульфогруппы подтверждено превращением II в 5-сульфамид салициловой к-ты. Испытания хлоргидрата III и Na-соли IV показали, что они не обладают фармакодинамич. действием амиостатич. ядов (на мышах).

X. Из I с JCl в р-ре лед. CH_3COOH получен 6-йод-3-I (V) (т. разл. 300°), который с разб. HCl деацетилируется в 6-йод-3-аминогидрокарбостирил (V), т. пл. 217—218°; йодгидрат, т. разл. 278—280°. Положение йода подтверждено превращением V в 5-йодантраниловую к-ту. Водн. р-р хлоргидрата VI на мышах показал фармакодинамич. действие амиостатич. яда, аналогичное 3-аминогидрокарбостирилу. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 35894. М. Линькова

54401. Синтез дихинолиновых эфиров. V. Фудзята, Томимацу, Касихара (Diquinolyl Ether 類の合成研究. 第5報. 藤田榮一, 富松利明, 柏原定男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1090—1091 (японск.; рез. англ.)

Нагреванием 3-бромхинолина с калиевыми производными соответственно 6-, 7- и 8-оксихинолинов в присутствии медного порошка получены следующие эфиры (в скобках указаны выход в % и т. пл. в °С): 3,6′-дихинолиновый (23, 132—133); 3,7′-дихинолиновый (19,7; 119—120); 3,8′-дихинолиновый (17,5; 144—145). Аналогично из 3-бромхинолина и фенолята калия получен 3-феноксихинолин, выход 61,3%, т. пл. 62°. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 43179. Л. Яхонтов

54402. Изучение алкалоидов. XII. Синтез замещенных 1-изобутил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов. Дьераси, Маркли, Эрлих (Alkaloid studies XII. Synthesis of substituted 1-isobutyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines. Djerassi Carl, Markley P. X., Ehrlich R.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 8, 975—978 (англ.)

Для идентификации продукта расщепления пилоцереина (см. РЖХим, 1954, 41260; 1957, 15505) и фармакологич. изучения синтезирован ряд производных 1-изобутил-2-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I). Все I, кроме 7,8-диметокси-I (II), синтезированы из производных β-фенилэтиламина (III) и хлорангидрида изовалериановой к-ты с последующей циклизацией полученных замещ. β-фенилэтиламидов изовалериановой к-ты (IV, V к-та) по Бишлеру — Напиральскому и с последующим восстановлением йодметилатов замещ. 1-изобутил-3,4-дигидроизохинолинов (VI, VII — основание) $NaBH_4$. При циклизации β-(3,4-диметоксифенил)-этиламида V (VIII) по Бишлеру — Напиральскому образуется только 6,7-диметокси-изомер. II синтезирован по следующей схеме: 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_4CHO$ → → 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_4CH{=}NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (IX); IX + полифосфорная к-та (X) → 7,8-диметоксиизохинолин (XI) → бромметилат XI (XII); XII + $CH_3OH(CH_3)$ CH_2MgBr (XIII) + H_2 → II. 0,05 моля III и 0,06 моля хлорангидрида V в 500 *мл* C_6H_6 кипятят 45 мин., после обычной обработки получают IV, выход 65—80% (указаны заместители в фенильном ядре исходного III, метод получения III, выход III в %, т. пл. пикрата III в °С, т. кип. IV в °С, т. пл. IV в °С): 2,3-$(CH_3O)_2$ (XIV), восстановление $LiAlH_4$ 2,3-$(CH_3O)_2C_6H_3CH{=}$ $={}CHNO_2$, 80, 181—183 (из сп.), 140—146/2 *мм*, —; 2,5-$(CH_3O)_2$, —, —, 166,5—167,5, —, 59—61 (из гексана-бзл.); 3-CH_3O-4-C_2H_5O, аналогично XIV, 85, 186—188, 174—179/0,09 *мм*, 65—67; 3-C_2H_5O-4-CH_3O, аналогично XIV, 76, 185—187, 169—174/0,04 *мм*, 62—63; 3,5-$(CH_3O)_2$, восстановлением $LiAlH_4$ нитрила, 85, 217—218, —, —; 3-CH_3O, —, —, —, —, —; 3,4,5-$(CH_3O)_3$, —, —, —, —, 92—93. К р-ру 0,04 моля IV в 250 *мл* толуола при кипении за 30 мин. прибавляют 35 *г* P_2O_5, кипятят 1 час, прибавляют воду, толуольный слой промывают разб. HCl. Водн. р-ры подщелачивают KOH, извлекают $CHCl_3$, после обычной обработки получают VII, выход 60—85% (указаны заместители в VII, т. кип. в °С, $n^{25}D$, т. пл. пикрата VII в °С, т. пл. VI в °С): 5,6-$(CH_3O)_2$, —, —, 159—160 (из CH_3OH), —; 5,8-$(CH_3O)_2$, 150—153/0,03 *мм*, 1,5453, —, 158—159 (из гексана-ацетона); 6-CH_3O-7-C_2H_5O, —, —, 198—200 (из сп.), —; 6-C_2H_5O-7-CH_3O, 125—130/0,07 *мм*, —, 185—186, —; 6,8-$(CH_3O)_2$, —, 1,5488, 155—156, —; 6-CH_3O, —, —, 167—168 (из сп.), 169—170 (из $CH_3COC_2H_5$); 6,7,8-$(CH_3O)_3$, —, —, 149—150 (из сп.), —. Смесь 1 *г* VIII и 1 *г* CH_3J в C_6H_6 выдерживают ~12 час. при ~ 20°, VI отделяют, промывают эфиром. Смесь 1 *г* VI и 1 *г* $NaBH_4$ в CH_3OH кипятят 2 часа, после обычной обработки получают I, выход 75—85% (указаны заместители в I, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. пикрата в °С, т. пл. йодметилата в °С, т. пл. стифната в °С): 5,6-$(CH_3O)_2$, 110—114/0,05, 147—148 (из сп.), —, —; 5,8-$(CH_3O)_2$, 142—145/1,5, ($n^{25}D$ 1,5253), 118—120 (из сп.), 138—140 (из бзл.-ацетона), —; 6-CH_3O-C_2H_5O, —, 151,5—152,5 (из сп.), —, 183—184 (из сп.); 6-C_2H_5O-7-CH_3O, —, 160—161,5, —, —; 6,8-$(CH_3O)_2$ (XV), 162—166/3,5 ($n^{25}D$ 1,5202), 149—151 (из сп.), 194—195 (из ацетона), —; 6-CH_3O, 99—105/0,01, 151,5—153, —, 152,5—154 (из сп.); 6,7,8-$(CH_3O)_3$, —, 134—135, —, —. Смесь 39 *г* IX и 400 *г* X нагревают 14 час. при ~100°, охлаждают, выливают в 2,5 *л* ледяной воды, нагревают 30 мин. при 50°, фильтруют, подщелачивают KOH, извлекают эфиром, после обычной обработки получают XI. Неочищ. XI обрабатывают (~12 час., ~ 20°) CH_3Br в C_6H_6, получают XII, выход 12—17%, т. разл. 166—170° (из CH_3OH-этилацетата). Эфир. р-р XIII (из 16,5 *г* $CH_3CH(CH_3)CH_2Br$ и 3 *г* Mg) кипятят ~ 12 час. с 12,5 *г* XII, обрабатывают р-ром NH_4Cl, прибавляют р-р NH_3, экстрагируют эфиром, эфир. р-р извлекают 10%-ной HCl, гидрируют над 2,0 *г* PtO_2 при 20°, после обычной обработки получают II, выход 7,0 *г*, т. пл. 117—120°/0,7 *мм*, т. пл. 50—52° (из разб. ацетона); йодметилат, т. пл. 165—166° (из гексана-ацетона); пикрат, т. пл. 133—135° (из абс. сп.). Приведены $\lambda_{макс}$ ИК-спектров II и XV. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 4538. А. Гуревич

54403. Карциногенные азотистые соединения. Часть XXI. Новые гомологи фенантридина, бензакридина и родственных гетероциклов. Быу Хой, Жаккиньон, Лон (Carcinogenic nitrogen compounds. Part XXI. New alkyl homologues of phenanthridine, benzacridines, and related nuclei. Buu-Hoï Ng. Ph., Jacquignon P., Long C. T.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 505—509 (англ.)

В продолжение прошлых работ для исследования канцерогенных свойств синтезированы 9-алкилзамещ. фенатридины (**I**), метилзамещ. 1,2-бензакридины (**II**), 6,7,9,2′-тетраметил-3,4-бензакридин (**III**), 3-метил-1,2-бензокарбазол (**IV**) и метилзамещ. 10-хлор-5, 10-дигидро-3,4-бензофенарсазины (**V**). К охлаждаемому водой р-ру 1 ч. 2-аминодифенила (**VI**) в 5 ч. безводн. пиридина прибавляют небольшими порциями эквимолярное кол-во хлорангидрида к-ты, выдерживают несколько минут при ~ 20°, обрабатывают разб. HCl, N-ацильное производное **VI** (**VIa**) извлекают C_6H_6, перегоняют и кристаллизуют низшие гомологи из петр. эфира, высшие — из спирта; выход **VIa** 80—98%. Смесь 1 ч. **VIa** и 2 ч. $POCl_3$ нагревают 2 часа на водяной бане, выливают в холодную воду, подщелачивают р-ром NaOH, извлекают полученный **I** C_6H_6, перегоняют и кристаллизуют низшие гомологи из водн. спирта, высшие — из спирта, выход 65—75%; **I** гигроскопичны. Синтезированы следующие **VIa** (указан ацильный остаток, т. пл. в °С/*мм*, т. пл. в °С): *н*-C_3H_7CO, 228/22, 87; *изо*-C_3H_7CO, 225/25, 128; *изо*-C_4H_9CO, 241/40, 101; *н*-$C_5H_{11}CO$, 267/42, 73; *н*-$C_7H_{15}CO$, 260/20, 72; *н*-$C_{11}H_{23}CO$, 293/19, 66; *н*-$C_{13}H_{27}CO$, 308/22, 68; *н*-$C_{14}H_{29}CO$, —, 71; *н*-$C_{15}H_{31}CO$, —, 75; *н*-$C_{17}H_{35}CO$, —, 79; гексагидробензоил, —, 278/35, 135. Синтезированы следующие **I** (указана алкильная группа, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. пл. пикрата в °С (из сп. или бзл.): *н*-C_3H_7, 228/22, ($n^{25,5}D$ 1,6409), 204; *изо*-C_3H_7, 232/34, 57, 229; *изо*-C_4H_9, 232/27, —, ($n^{21}D$ 1,6372), 194; *н*-C_5H_{11}, 263/39,— ($n^{25,5}D$ 1,6182), 167; *н*-C_7H_{15}, 272/28, 51, —; *н*-$C_{11}H_{23}$, —, 56, 149; *н*-$C_{13}H_{27}$, —, 64, 135; *н*-$C_{14}H_{29}$, 286/18, 65, 123; *н*-$C_{15}H_{31}$, 295/24, 67, 115; *н*-$C_{17}H_{35}$, 310/34, 70, 111; циклогексил, 264/22, 82, 227. К кипящей смеси 5 *г* 4-метилнафтола-1 (**VII**) и 10 *г* 2,3-диметиланилина (**VIII**) прибавляют понемногу 1 *г* параформа, кипятят 10 мин. и разгоняют. Из фракции с т. кип. 320—328°/54 *мм* осаждают в спирт. р-ре пикрат, т. пл. 189 (из ксилола), который разлагают NH_4OH и получают 1,5 *г* 3,8,9-триметил-**II**, т. пл. 157—158° (из сп.-бзл.). Аналогично из 2,4-диметиланилина синтезируют 3,7,9-триметил-**II**, т. кип. 300—305/22 *мм*, т. пл. 169° (из бзл.). 3,7,8-триметил-**II**, т. кип. 278—280°/14 *мм*, т. пл. 208° (из бзл.); пикрат, т. пл. 291° (разл. > 235°, из ксилола). Смесь 15 *г* **VII**, 18 *г* **VIII** и 0,05 *г* J_2 кипятят 22 часа, извлекают C_6H_6 и разгоняют; получают N-(2,3-диметилфенил)-4-метилнафтиламин-1 (**IX**), выход 45%, т. кип. 256—258/17 *мм*, т. пл. 72—73° (из сп.). Аналогично синтезированы следующие N-замещ. 4-метилнафтиламины-1 [указан заместитель, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из сп.)]: 2,4-диметилфенил, 45, 242—244/12, 65 [пикрат, т. пл. 126° (из сп.)]; 2,5-диметилфенил, 52, 244—245/14 ($n^{26}D$ 1,6564), —; 3,4-диметилфенил-(**X**), 70, 256—257/12, 66—67; ψ-кумил-(**XI**), 70, 248—249/13,— (быстро темнеет на воздухе). Смесь 9 *г* **XI**, 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 9 *г* свежеплавленого порошкообразного $ZnCl_2$ кипятят 40 час., обрабатывают 20%-ным р-ром NaOH, извлекают C_6H_6 и разгоняют. Фракцию с т. кип. 290—295/13 *мм* превращают в пикрат, т. пл. 219—220° (разл. > 209°, из сп.), который разлагают NH_4OH и получают 3,5,6,7,9-пентаметил-**II**, выход 45%, т. пл. 155° (из сп.). 3,5,8,9-тетраметил-**II**, т. кип. 330—335°/28 *мм*, т. пл. 170° (из бзл.); пикрат, т. пл. 162° (из ксилола). 3,5,7,9-тетраметил-**II** плавится при 175°, затвердевает и повторно плавится при 183° (из сп.-бзл.); пикрат, т. пл. 164° (разл. > 160°, из сп.). 3,5,6,9-тетраметил-**II**, т. пл. 188° (из сп.-бзл.); пикрат, т. пл. 184° (разл. > 170°, из бзл.), 3,5,7,8-тетраметил-**II** выход 50%, т. пл. 206° (из сп.-бзл.); пикрат, т. пл. 281° (разл. > 250°, из ксилола). 5-этил-3,7,8-триметил-**II** (из 9 *г* **X**, 9 *г* $(CH_3CH_2CO)_2O$ и 9 *г* $ZnCl_2$), выход 50%, т. пл. 193° (из сп.); пикрат, т. пл. 243—244° (разл > 198°). **III** (из 8 *г* 6-метилнафтола-2,9 *г* ψ-кумидина и 1 *г* параформа), т. пл. 168° (из сп.-бзл.); пикрат, т. пл. 263—264° (из ксилола). Смесь 4 *г* **VII**, 8 *г* $C_6H_5NHNH_2$ и 4 *г* безводн. $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ нагревают 1 час, прибавляют разб. HCl, извлекают C_6H_6 и из вытяжки удаляют р-ритель, получают **IV**, т. пл. 169° (из сп.). Р-р 1 *г* **IX** и 1 *г* $AsCl_3$ в 5 *г* безводн. *о*-$Cl_2C_6H_4$ слабо кипятят 1 час; выход выделяющегося по охлаждении 2,6,7-триметил-**V** 1 *г*, т. пл. 229° (разл. > 200°, из бзл.), р-р в H_2SO_4 имеет кроваво-красный цвет. 2,6,8-триметил-**V**, т. пл. 261° (разл. > 230°, из бзл.), р-р в H_2SO_4 красного цвета. 2,6,9-триметил-**V**, т. пл. 250° (разл. > 208°, из бзл.), р-р H_2SO_4 буро-красного цвета. 2,7,8-триметил-**V**, т. пл. 284° (разл. > 224°, из ксилола), р-р в H_2SO_4 ярко-красного цвета. Часть XX см. РЖХим, 1957, 26900.

Г. Браз

54404. Изучение синтеза производных дифенилендиоксида (дибензо-*п*-диоксина). XXIII. Синтезы фенилендиоксихинолинов (бензо-*п*-диоксинохинолинов). Фудзита, Томимацу, Ябуути, Ваки (Diphenylene Dioxide (Dibenzo-*p*-dioxin)誘導體の成研究. 第 23 報. Phenylenedioxyquinoline (Benzo-*p*-dioxinoquinoline) の合成. 藤田榮一, 富松利明, 藪内巌, 和氣典子) 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 9, 1097—1098 (японск.; рез. англ.)

При р-ции 7,8-дибромхинолина с пирокатехином по Ульману не получается бензо-(7.8)-*п*-диоксино-(2,3-h)-хинолина (**I**). Однако **I** (т. пл. 127—128°) гладко получается при аналогичной р-ции 7-бром-8-оксихинолина (**II**) с *о*-бромфенолом (**III**); этим же путем из 6-окси-7-бромхинолина (**IV**) и **III** синтезирован бензо-(6,7)-*п*-(2,3-g)-хинолин. При самоконденсации по Ульману 7-окси-8-бромхинолина получено незначительное кол-во в-ва, т. пл. 343—345°, являющегося, вероятно, пиридо-(2,3-a)-пиридо-(2,3-h)-дибензо-*п*-диоксином; попытки получения этим путем пиридо-(2,3-h)-пиридо-(2,3-i)-дибензо-*п*-диоксина из **IV** или аналогичного в-ва из **II** не увенчались успехом. Сообщение XXII см. РЖХим, 1957, 8046. Д. Витковский

54405. Производные индола. II. Синтез некоторых производных 1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболина. Кучерова Н. Ф., Кочетков Н. К., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3149—3154

Конденсацией 1-метил-(**I**), 1,3-диметил-(**II**) или 1,2,5-триметил-(**III**)-пиперидонов-4 с фенил-(**IVa**) или *п*-этоксифенил-(**IVб**) гидразинами, или N-фенил-(**IVв**), N-*п*-этоксифенил-(**IVг**), или N-*п*-толил-(**IVд**)-N-бензилгидразинами синтезированы замещ. 1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболины (**Va—з**), предназначенные для фармакологич. испытаний. Показано, что спирт. р-р HCl является хорошим конденсирующим средством в этой р-ции. Наилучшие результаты получены с моно-N-арилгидразинами; ди-N-арилгидразины не конденсируются с **III**. 0,5 *г* хлоргидрата (ХГ) **IVд** и 0,3 *г* ХГ **I** в 10 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 10) кипятят 45 мин., продукт растворяют в воде, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH и получают **Va**, выход 31%, т. пл. 97—98° (из 50%-ного сп.); ХГ, т. пл. 255—257° (разл.). 2 *г* **I** в 35 *мл* 10%-ного спирт. р-ра HCl и 2 *г* **IVб** кипятят 2 часа, оставляют на 24 часа при 20° и отделяют ХГ **Vб**, выход 62%, т. кип. 214—216° (разл.), **Vб**, т. пл. 151—152°. Аналогично из **I** и **IVг** получают (указаны выход в % и т. пл. в °С): ХГ **Vв**, 247—249 (разл.); **Vв**, 88—89° (из 50%-ного сп.); из **II** и **IVa, б** или **в** — ХГ **Vг**, 78, 189—190 (разл.; из абс. сп.); йодметилат, т. пл. 218—

220° (из воды); ХГ Vд, 23, 177—179 (разл.); Vд, 79—80; ХГ Ve, 11, 214—216 (из абс. сп.). К 4 *г* ХГ IVa в 25 *мл* воды добавляют 4 *г* III, через 30 мин. отделяют ХГ фенилгидразона III (IIIa), выход 4,6 *г*, т. пл. 207—209° (из сп.); 8,3 *г* IIIa добавляют к 30 *мл* 7%-ного спирт. р-ра HCl, смесь осторожно нагревают и получают ХГ Vж, 86, 181—183° (разл.; из сп.); аналогично получают ХГ *п*-этоксифенилгидразона III, т. пл. 168—170°

Va R = CH_3, R′ = R″ = H, R‴ = $C_6H_5CH_2$; б R = OC_2H_5, R′ = R″ = R‴ = H; в R = OC_2H_5; R′ = R″ = H, R‴ = $C_6H_5CH_2$; г R = R′ = R‴ = H, R″ = CH_3; д R = OC_2H_5, R′ = R‴ = H, R″ = CH_3, е R = R′ = H, R″ = CH_3, R‴ = $C_6H_5CH_2$; ж R = R‴ = H, R′ = R″ = CH_3; з R = OC_2H_5, R′ = R″ = CH_3, R‴ = H.

(разл.; из воды), и ХГ Vз, 48, 162—163; Vз, 70—71 (из водн. сп.); йодметилат, т. пл. 207—208° (из воды). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41131. Д. Витковский

54406. Триптамины, карболины и родственные соединения. Часть III. 1-метил- и 1,N-диметилтриптамины. Абрамович (Tryptamines, carbolines, and related compounds. Part III. 1-methyl- and 1:N-dimethyl-tryptamines. A b r a m o v i t c h R. A.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4593—4602 (англ.)

Изучено получение триптамина (I) и его производных из 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксо-β-карболина (II), замещ. в бензольном цикле и при атомах азота различными радикалами. Показано, что способность триптаминкарбоновой-2 к-ты (III) к декарбоксилированию существенным образом зависит от наличия и характера заместителей в ее бензольном цикле; характер этой зависимости выражается рядом: $CH_3O > CH_3 > H > Cl > NO_2$. Изучены условия циклизации 3-*м*-метоксифенилгидразона 2,3-диоксопиперидина (IV). Суспензию 1,52 *г* $4\text{-}H_2NC_6H_4NO_2$ в 30 *мл* воды и 2,5 *мл* конц. HCl размешивают с р-ром 0,9 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, диазораствор фильтруют, прибавляют при 5—10° к р-ру 1,7 *г* 3-карбэтокси-2-оксопиперидина (V) в 20 *мл* воды с 0,6 *г* KOH, стоявшему ~12 час. при 30°, и размешивают 3,5 часа при 30°; получают 3-*п*-нитроаналог IV (VI), выход 2,8 *г*, т. пл. 220—221° (разл.; из разб. CH_3COOH). Аналогично из 3,4 *г*, 1,7 *г* и 3,6 *г* V получают соответственно: 3,3 *г* 3-*о*-метиланалога IV (VII), т. пл. 138—139° (из водн. сп.); 1,98 *г* 3-*п*-хлораналога IV (VIII), т. пл. 216—217° (из сп.), и 1,92 *г* IV, т. пл. 212—213° (разл.; из водн. сп.). Смесь 1 *г* VI и 5 *мл* полифосфорной к-ты нагревают при 110° до прекращения выделения газа и выливают в воду; получают 6-нитро-II (IX), выход 0,9 *г*, т. пл. > 300° (из 90%-ной CH_3COOH). Нагреванием 1 *г* VIII с 90%-ной HCOOH и 0,5 *г* IV с 70%-ной HCOOH получают соответственно: 6-хлор-II (X), выход 0,75 *г*, т. пл. 224,5—225,5° (из разб. CH_3COOH); пикрат, т. пл. 239—240° (из сп.); смесь 5-метокси-II, выход 0,06 *г*, т. пл. 212—213° (из сп.), и 7-метокси-II (XI), выход 0,1 *г*, т. пл. 199—200° (из сп.). При насыщении р-ра 4,6 *г* IV в 100 *мл* спирта сухим HCl получают только XI, выход 1,56 *г*. При нагревании 1 *г* VII с 5 *мл* 90%-ной CH_3COOH получают 8-метил-II (XII), выход 0,72 *г*, т. пл. 195—196° (из разб. CH_3COOH). Р-р 1 *г* IX в 75 *мл* горячей лед. CH_3COOH гидрируют в присутствии 1 *г* 5%-ного Pd/C, фильтрат упаривают досуха в вакууме и обрабатывают водой, получают 6-амино-II (XIII), выход 0,5 *г*, т. пл. 281—282° (из водн. сп.). При кипячении (1 час) р-ра 1 *г* IX в 25 *мл* лед. CH_3COOH и 2,2 *мл* конц. HCl с 3 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ получают 0,7 *г* XIII, загрязненного неорганич. примесями. Смесь 2 *г* II, 8 *мл* ацетона и 6 *мл* 20%-ного водн. р-ра NaOH кипятят 5 мин. при размешивании с 3,2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, прибавляют 4 *мл* того же р-ра NaOH, кипятят 1 мин. и выливают в воду, получают 9-метил-II (XIV), выход 2,1 *г*, т. пл. 157—158° (из водн. CH_3OH). Аналогично получают: 9-метил-IX (XV), выход 0,82 *г* (из 1 *г* IX), т. пл. 297—298° (разл.; из 96%-ной CH_3COOH); 9-метил-X (XVI), выход 3 *г* (из 3,5 *г* X), т. пл. 207—207,5° (из водн. сп.); 9-метил-XI, выход 0,91 *г* (из 0,9 *г* XI), т. пл. 202—203° (из сп.). Метилирование II CH_2N_2 приводит к отрицательному результату. Р-р 1,86 *г* II в 150 *мл* сухого толуола кипятят 18 час. с 0,6 *г* NaH, прибавляют 6 *мл* CH_3J и кипятят 4 часа; получают 2,9-диметил-II (XVII), выход 1,95 *г*, т. кип. 150—152°/0,04 *мм*, т. пл. 65—66°; пикрат, т. пл. 113—113,5° (из водн. сп.). Кипящий р-р 1 *г* XIV в 30 *мл* *н*-бутанола обрабатывают 2,5 *г* Na до растворения последнего, прибавляют 20 *мл* 90%-ного спирта и 25 *мл* воды, отгоняют с паром и извлекают эфиром, получают 1,2,3,4-тетрагидро-9-метил-β-карболин, выход 0,78 *г*, т. кип. 95—120°/0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 240° (разл.; из сп.-ацетона). При аналогичном восстановлении X получают 1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин, выход 0,38 *г* (из 1 *г* X), т. пл. 206—207° (из водн. сп.). Смесь 0,5 *г* XVII, 0,5 *г* $LiAlH_4$ и 150 *мл* эфира кипятят 6 час., обрабатывают этилацетатом и водой и извлекают эфиром, получают 1,2,3,4-тетрагидро-2,9-диметил-β-карболин, выход 0,31 *г*, т. пл. 95,5—96,5° (из петр. эф.). Смесь 0,5 *г* II и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (с 5 каплями лед. CH_3COOH) кипятят 2 часа и выливают в воду, получают 2-ацетил-II, выход колич., т. пл. 230—231° (из сп.). Смесь 0,75 *г* XIV и 20 *мл* 60%-ного водно-спирт. р-ра KOH кипятят 6 час., спирт частично отгоняют, прибавляют воду в объеме отогнанного спирта и подкисляют CH_3COOH до pH 6, получают 1-метил-III (XVIII), выход 0,54 *г*, т. пл. 253—254° (разл.; из водн. сп.). Аналогично получают: 5-нитро-III (XIX), выход 0,8 *г* (из 1 *г* IX), т. пл. > 300°; 1-метил-5-нитро-III (XX), выход 0,75 *г* (из 0,75 *г* XV), т. пл. 307°; 5-хлор-III (XXI), выход 1 *г* (из 1 *г* X), т. пл. 257—258° (разл.); 1-метил-5-хлор-III (XXII), выход 2,1 *г* (из 2 *г* XVI), т. пл. 249—250° (разл.; из водн. сп.); 6-метокси-III (XXIII), выход 0,35 *г* (из 0,35 *г* XI), т. пл. 257—258° (разл.; из водн. сп.); 7-метил-III (XXIV), выход 2,3 *г* (из 2,8 *г* XII), т. пл. 248° (разл.; из воды). Щел. гидролиз XVII не приводит к положительному результату. Смесь 0,25 *г* XVII и 15 *мл* 15%-ной HCl кипятят 24 часа, прибавляют 10 *мл* воды, фильтруют, подщелачивают и извлекают эфиром; получают 1-метил-3-(2′-метиламиноэтил)-индол, выход 0,19 *г*, т. кип. 190°/18 *мм*; пикрат, т. пл. 168—169° (из сп.). При щел. гидролизе XIII получают 5-амино-(?4,7)-диокси-III, выход 0,62 *г* (из 1 *г* XIII), т. пл. 257—258° (разл.); ацетильное производное, т. пл. 204—205° (из сп.). Смесь 0,32 *г* XVIII и 5 *мл* 10%-ной HCl кипятят 1 час, подщелачивают и извлекают эфиром, получают 1-метил-I, выход 0,27 *г*; пикрат, т. пл. 179—180° (из сп. с примесью бзл.). Аналогично получают: 7-метил-I, выход 0,27 *г* (из 0,5 *г* XXIV); пикрат, т. пл. 231° (разл.; из сп.); 6-метокси-I (5%-ная HCl, 10 мин.), выход 0,15 *г* (из 0,2 *г* XXIII), т. пл. 144—145°; пикрат, т. пл. 221° (разл.; из сп. с примесью диоксана или из воды с примесью сп.). Смесь 3,25 *г* XXI, 70 *мл* 20%-ной HCl и 20 *мл* лед. CH_3COOH кипятят до полного растворения (18 час.), подщелачивают и извлекают эфиром, получают 5-хлор-I (XXV), выход 2,12 *г*; хлоргидрат, т. пл. 296—297° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 253° (разл.; из сп.). Аналогично (кипячение 2 часа) получают 1-метил-XXV, выход 0,31 *г* (из 0,5 *г* XXII), т. пл. 87—89°; пикрат, т. пл. 203—204° (из 90%-ного сп.). Смесь 0,5 *г* XX, 10 *мл* 25%-ной HCl и 4 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 10 дней, фильтруют, подщелачивают и извлекают эфиром, получают 1-метил-5-нитро-I; пикрат, т. пл. 232—233° (из 90%-ного сп.). Применение описанных выше методов для декарбоксилирования XIX не приводит к положительному результату. Смесь

0,5 *г* III и 5 *мл* глицерина нагревают 10 мин. при 230° (под N_2) и обрабатывают водой, получают II, выход 0,25 *г*; аналогичный результат получают при сплавлении III с резорцином (225°). Взаимодействием $CH_3COCONH_2$ с $C_6H_5NHNH_2$ в разб. спирте получают $C_6H_5NHN{=}C(CH_3)CONH_2$, т. пл. 118—119° (из водн. сп.). Часть II см. РЖХим, 1957, 51271. А. Травин

54407. Конденсация γ-кетокислот с первичными ароматическими аминами, сопровождающаяся циклизацией. Сообщение II. Берто (Die cyclisierende Kondensation von γ-Ketosäuren mit primären aromatischen Aminen. **Bertho Alfred**), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 29—43 (нем.)

γ-Кетокислоты реагируют с первичными ароматич. аминами, образуя под влиянием доноров протонов Δ^4-гомокарбостирилы (I), замещ. в положении 5. Циклопентанон-2-уксусная-1 к-та (II) дает при этом 4,5-циклопентено-Δ^4-гомокарбостирилы (III). Автор предполагает, что промежуточными продуктами р-ции являются соответствующие анилиды к-т. При каталитич. гидрировании или действии $LiAlH_4$ III превращаются в гидрированные 4,5-бензо-6-азаазулены. 10 *г* II, 40 *г* свежеперегнанного анилина (IV) и 20 *г* хлоргидрата IV кипятят 8 час., растворяют в разб. HCl, извлекают $CHCl_3$ и из вытяжки выделяют III (R=R′=H) (IIIа), выход 16,1%, т. пл. 196—197° (из CH_3OH). IIIа получают аналогичным образом с применением вместо хлоргидрата IV NH_4Cl, полифосфорной к-ты или ионита Дауэкс 50 (H^+-форма), выход IIIа соответственно 5,4, 9,1 и 9,2%. 3,65 *г* IIIа восстанавливают эфирным р-ром 7,3 *г* $LiAlH_4$ по методу экстракции при общей продолжительности кипячения 45 час. Образовавшийся 1-аза-4,5-циклопентено-6,7-бензо-Δ^4-циклогептадиен (V) извлекают HCl (к-той) и из солянокислого р-ра выделяют основание, выход 93,1%, т. пл. 66—67° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 223° (из HCl (к-ты)); ацетильное производное, т. пл. 102,5—103° (из петр. эф.). 0,2 *г* IIIа в 25 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 50 *мг* PtO_2 (20°, 20 час.); из фильтрата выделяют 0,11 *г* 4,5-циклопентаногомодигидрокарбостирила (VI), т. пл. 122° (из эф.). 0,25 *г* V гидрируют в 62,5 *мл* абс. CH_3OH над 125 *мг* PtO_2 (21—22°, 24 часа), из фильтрата выделяют 1-аза-4,5-циклопентано-6,7-бензоциклогептен (VII) в виде хлоргидрата, т. пл. 175—176° (из разб. HCl), и из маточного р-ра от хлоргидрата осаждают в виде нитрата 1-аза-4,5-циклопентано-6,7-циклогексаноциклогептан, т. пл. 205—206° (из воды). 0,1 *г* VI восстанавливают действием 0,2 *г* $LiAlH_4$ и выделяют VII в виде хлоргидрата. 13 *г* II, 4,5 *г* свежеперегнанного *о*-толуидина и 25 *г* его хлоргидрата кипятят 6 час., растворяют в разб. HCl, извлекают эфиром и выделяют из вытяжки III (R=CH_3, R′=H) (IIIб), выход 5%, т. пл. 181—182° (из сп.). Аналогично из II и *n*-толуидина (VIII) в присутствии хлоргидрата VIII синтезируют III (R=H, R′=CH_3) (IIIв), т. пл. 201° (после фильтрования эфирного р-ра через Al_2O_3). Из эфирного маточного р-ра после отделения IIIв выделено канареечно-желтое в-во с т. пл. 189° (из сп.), которому в связи с его яркой окраской приписано строение n-$CH_3C_6H_4N{=}{=}CCH{=}CHCH{=}CR$, где $R = CH_2CONHC_6H_4CH_3$-*n*. Это же в-во и IIIв образуются наряду с ацеттолуидидом при конденсации в аналогичных условиях смешанного ангидрида II и CH_3COOH (IX) с VIII в присутствии хлоргидрата VIII. Для получения IX 10 *г* II кипятят 6 час. с 50 *г* $(CH_3CO)_2O$ и разгоняют, т. кип. IX 93—97°/0,15—0,20 *мм*. 20 *г* левулиновой к-ты кипятят 8 час. с 100 *г* анилина и 50 *г* его хлоргидрата и получают 5-метил-I, выход 3,4%, т. пл. 158—158,5° (из бзл.). То же соединение синтезируют кипячением (6,5 часа) 2,5 *г* α-ангеликалактона, 12,5 *г* IV и 6,25 *г* хлоргидрата IV, выход 2,5%. 0,5 *г* 5-метил-I восстанавливают действием $LiAlH_4$ по методу экстракции и получают 0,25 *г* 1-аза-5-метил-6,7-бензо-Δ^4-циклогептадиена, т. пл. 36,5° (из петр. эф.). 0,2 *г* 5-метил-I гидрируют в 25 *мл* лед. CH_3COOH над 50 *мг* PtO_2 (19—20°, 2,6 часа), выход 5-метил-4,5-дигидро-I 0,1 *г*, т. пл. 167—167,5° (из эф.). То же соединение (выход 75%) синтезируют путем прибавления (1 час, 40°) 15 *мл* конц. H_2SO_4 к смеси р-ра 5 *г* 4-метилтетралона-1 в 30 *мл* $CHCl_3$ с 2,5 *г* NaN_3 с последующим выливанием в 20 *мл* воды. Для получения 5-фенил-I (Iа) кипятят 8 час. 25 *г* β-бензоилпропионовой к-ты (X), 100 *г* IV и 50 *г* хлоргидрата IV, выход Iа 11,6%, т. пл. 196—196,5° (из CH_3OH и затем из ацетона). Из метанольного маточного р-ра выделен анилид X, т. пл. 141,5—143,5°. 0,01 моля анилида X растирают в ступке с 0,01 моля NH_4Cl и нагревают 15 мин. при 190—195° (т-ра бани). Реакционную смесь растворяют в разб. HCl и извлекают $CHCl_3$ Iа, выход 19,4%. 0,5 *г* Iа восстанавливают действием $LiAlH_4$ по методу экстракции и получают 0,15 *г* в-ва неустановленного строения состава $C_{32}H_{30}ON_2$ с т. пл. 154—155° (из CH_3OH). 0,5 *г* Iа гидрируют в 50 *мл* лед. CH_3COOH над 20 *мг* PtO_2 (18°, 20 час.) и выделяют из фильтрата 0,21 *г* 5-метил-4,5-дигидро-I, т. пл. 180—180,5° (из этилацетата). Р-р 1 *г* IX в 50 *мл* CH_3OH, насыщ. на холоду NH_3, оставляют на 4 дня в рефрижераторе, упаривают в эксикаторе досуха, остаток растворяют в воде и вновь упаривают досуха в эксикаторе. Полученное в-во состава $C_7H_{11}O_2N_2$, т. пл. 143—144° (из сп.), как оказалось, не идентично амиду II. Для синтеза последнего 4,5 *г* этилового эфира II растворяют в 25 *мл* абс. CH_3OH, насыщ. при 0° NH_3, оставляют на 2 дня при ~ 20° и упаривают в вакууме; выход амида II 2,9 *г* (неочищ.), т. пл. 120—120,5° (из бзл.). 1 *г* II растирают с 5 *г* VIII, кипятят 6 час., обрабатывают разб. HCl, извлекают эфиром, экстракт фильтруют через колонку с Al_2O_3, упаривают и получают 0,26 *г* *n*-толуидида II, т. пл. 129° (из эф.). 46,5 *г* IV, 32,2 *г* хлоргидрата IV и 32,5 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ кипятят 24 часа, выливают в 2 н. HCl, извлекают эфиром и из эфирного р-ра выделяют 7,2 *г* в-ва неустановленного строения состава $C_{20}H_{18}O_2N_2$ с т. пл. 170° (из CH_3OH); диацетильное производное, т. пл. 173° (из ацетона-эф.); монобензоильное производное, т. пл. 180—180,5° (из CH_3OH). Соединения IIIа-в, V и ацетильное производное V дают с конц. H_2SO_4 интенсивную фиолетовую окраску, которая затем переходит в фиолетово-синюю. Приведены УФ-спектры IIIа, V, VI и хлоргидрата VII. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 12908. Г. Браз

54408. Синтез анальгетиков. X. Производные антипирина. (2). Такахаси, Хори, Канэмацу (除痛剤の合成・第10報．アンチピリン誘導體について.その2. 高橋酉藏，堀幹夫，兼松顯），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan. 1956, 76, № 5, 568—570 (японск.)

Конденсацией 4-аминопроизводных антипирина (Iа и IIа) и 4-амино-1,2-дифенил-3-метилпиразолона-5 (IIIа) с галоидангидридами α-галоидкарбоновых к-т получены соответствующие галоидацилпроизводные (I б-г; II б-д; III б, в), из которых при взаимодействии с $HN(CH_3)_2$ и $HN(C_2H_5)_2$ синтезированы соединения (I е-з; II е-к и IIIе, ж), представляющие интерес как возможные анальгетики. II а приготовлен из 4-аминоантипирина и KCNO в разб. CH_3COOH. Перечисляются

$C_6H_5NN(R')C(CH_3)=C(R'')CO$ **I — III**

I $R' = CH_3$, $R'' = N(CH_3)R$; **II** $R' = CH_3$, $R'' = NHCONHR$; **III** $R' = C_6H_5$, $R'' = NHR$ **а** $R = H$; **б** $R = COCH_2Cl$; **в** $R = COCH(CH_3)Br$; **г** $R = COCH(C_2H_5)Br$; **д** $R = COCH$(*изо*-C_3H_7)Br; **е** $R = COCH_2N(CH_3)_2$; **ж** $R = COCH(CH_3)N(C_2H_5)_2$; **з** $R = COCH-(C_2H_5)N(CH_3)_2$; **и** $R = COCH(CH_3)N(CR_3)_2$; **к** $R = COCH$(*изо*-C_3H_7)$N(CH_3)_2$

в-ва, т. пл. в °С: **Iб**, 116, **Iб** · H_2O, 71; **Iг**, 109—110; **Iе**, 92—92,5; **Iж**, 102—103; **Iз**, 85; **IIа**, 246—247; **IIб**, 198—199; **IIв**, 207—208; **IIг**, 205; **IIд**, 213; **IIе**, 178—179; **IIж**, 105; **IIз**, 164—165; **IIи**, 165; **IIк**, 190—191 (разл.); **IIIб**, 181, **IIIв**, 196, **IIIе**, 67; **IIIж**, 153. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 30523.

В. Яшунский

54409. Образование пиразолов из α-хлорацетоуксусного эфира и тиокарбогидразида. Бейер, Вольтер, Лемке (Über die Pyrazolbilung aus α-Chloracetessigester und Thiocarbohydrazid. Beyer Hans, Wolter Gerhard, Lemke Herbert), Chem. Ber., 1956, 89, № 11, 2550—2555 (нем.)

Из α-хлорацетоуксусного эфира (I) и тиокарбогидразида (II) образуется в кислой среде с отщеплением *S* хлоргидрат 3-метил-4-карбэтокси-5-гидразинопиразола (III), строение которого подтверждено синтезом. При действии HNO_2 **III** гладко превращается в в-во, которому приписывают строение 3-метил-4′-карбэтокси-(пиразоло-1′, 5′-4,5-тетразола) (IV), так как оно не дает р-ций на N_3-группу. **I** конденсируется с монотиокарбогидразоном C_6H_5CHO (**V**) в кислой среде в хлоргидрат бензальазина 3-амино-4-метил-5-карбэтокситиазолона-2 (**VI**; основание — **VII**), в нейтр. среде — в 3-метил-4-карбэтокси-5-бензальгидрозинопиразол (**VIII**), синтезированный также из **III** и C_6H_5CHO (**IX**). При щел. гидролизе **VI** дает соответствующее 5-карбоксисоединение (**X**); C_6H_5CH-группа при этом не отщепляется. **VI** дает с **IX** и *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ (**XI**) 3-бензальамино- и 3-(*n*-нитробензальамино)-производные **VII** (**XII**, **XIII**), гидролизующиеся до **VI** при кипячении со спирт. HCl (к-той). **XII** синтезирован также из **I** и дитиокарбогидразона **IX** (**XIV**). Р-ция **I** с **II** проходит, вероятно, через те же стадии, что и р-ция **I** с тиосемикарбазидом, т. е. через тиокарбогидразон **I** и 2-гидразино-5-метил-6-карбэтокси-1,3,4-тиодиазин (**XV**) (см. РЖХим, 1957, 937); р-ция **I** с **V** аналогична р-ции хлорацетона с **II** (ср. РЖХим, 1955, 51156) с той разницей, что промежуточно образующееся 2-бензальпроизводное **XV** перегруппировывается в **VI**. К кипящей суспензии 0,1 моля **II** в 100 *мл* спирта приливают 30 *мл* конц. HCl и вносят при размешивании за 30 мин. 0,1 моля **I** в 20 *мл* спирта, выход **III** 30%, т. пл. 224° (из сп.). Свободное основание (из **III** и CH_3COONa) неустойчиво. Диазотируют 0,025 моля **III** в 5 *мл* воды + + 3,5 *мл* конц. HCl 0,025 моля $NaNO_2$ (1 *М* р-р) и диазораствор выливают в охлажд. смесь 25 *г* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и 1 *г* NaOH в миним. кол-ве воды. Подкисляют 25 *мл* конц. HCl, нагревают 0,5 часа при 80°, добавляют 25 *мл* конц. HCl и охлаждают, выход **III** 78%. Кипятят 1 час 0,01 моля **III** с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и сильно упаривают, выход тетраацетильного производного **III** 80%, т. пл. 107° (из *н*-C_3H_7OH). Кипятят 20 мин. 0,01 моля **III** с 0,01 моля **IX** и разбавляют водой, выход **VIII** 96%, т. пл. 167° (из водн. ацетона). Аналогично из **III** и ацетофенона (**XVI**) (по 0,01 моля в 50 *мл* сп.) получен 3-метил-4-карбэтоксипиразолил-5-гидразон **XVI** (**XVII**) с выходом 84%, т. пл. 174° (из сп.). Смешивают при кипении **IX** с **II** (по 0,02 моля в 30 *мл* сп.), прибавляют по каплям 0,02 моля **I** в 10 *мл* спирта. Через ~ 20 мин. фильтруют горячим от S и по охлаждении разбавляют эфиром. Выход хлоргидрата **VIII** 57% (очистка от S — переосаждением эф. из сп.), т. пл. 200°; действием CH_3COONa переведен в **VIII**. Кипятят 10 мин. 0,005 моля **VIII** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 10 *мл* пиридина и разбавляют водой. Выход моноацетил-**VIII** 76%, т. пл. 131° (из сп.). Кипятят 1 час **II** с **XVI** (по 0,02 моля) в 50 *мл* спирта и прибавляют по каплям (20 мин.) 0,02 моля **I**. Выход хлоргидрата **XVII** 59%, т. пл. 233° (из сп.); с помощью NH_3 из него выделяют **XVII**. Моноацетил-**XVII** (30 мин. нагревания 0,005 моля **XVII** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 85%, т. пл. 178° (из сп.-бзл.). Смешивают горячие р-ры 0,01 моля **III** в 50 *мл* спирта и 0,01 моля **XI** в 20 *мл* спирта и кипятят 5 мин., выход 3-метил-4-карбэтоксипиразолил-5 гидразона **XI** 88%, т. пл. 276° (из диоксана-эф.); моноацетильное производное, т. пл. 204°. Р-р 0,01 моля **III** в 30 *мл* разб. HCl обрабатывают 15 *мл* 1 *М* $NaNO_2$ при ~ 20°, выход **IV** 60%, т. пл. 135° (из воды). Моноацетил-**IV** (с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине), выход 84%, т. пл. 75° (из водн. сп.). К р-ру **V** (из 0,02 моля **II** и **IX** в 30 *мл* сп.) приливают 10 *мл* конц. HCl, добавляют по каплям при кипении 0,02 моля **I** в спирте и кипятят ~ 10 мин., выход **VI** 57%, т. пл. 210° (из сп.). Из **VI** (в сп.) + CH_3COONa выделяют **VII**, т. пл. 164° (нерезко; из сп.). Выход диацетильного производного **VIII** ($(CH_3CO)_2O$ в пиридине, кипячение 30 мин.) 92%, т. пл. 187° (из сп.). Кипятят ~ 30 мин. 0,01 моля **VI** с 50 *мл* 4 н. NaOH в 30 *мл* спирта и подкисляют, выход **X** 90%, т. пл. 180° (разл.; из спирт. HCl (к-ты)). Горячий р-р 0,01 моля **III** в 100 *мл* спирта кипятят 30 мин. с 0,01 моля **IX**. Выход **XII** 92%, т. пл. 166° (из бзл.-CH_3OH). Смешивают теплые р-ры 0,005 моля **VI** в 100 *мл* спирта с 0,005 моля **XI** в 20 *мл* спирта. Выход **XIII** 92%, т. пл. 203° (из бзл.-CH_3OH). Кипятят 0,02 моля **II** с 0,04 моля **IX** в 100 *мл* спирта до выпадения большей части **XIV** и прибавляют по каплям 0,02 моля **I** в 10 *мл* спирта. Выход **XII** 20%.

А. Точилкин

54410. Гидразинопроизводные пиримидина. IV. Синтез 4-метил-5-гидразиноурацила. Сихо, Такахаяси, Канаока. V. Синтез S-триазоло-[4,3-c]-пиримидинов. Сихо, Тагами, Такахаяси, Хонда (ピリミジン類のヒドラチノ誘導體について. 第 4 報. 4-メチル 11-ヒドラチノウシルの合成. 志甫傳逸, 高林昇, 金岡又雄. 第 5 報. *s*-Triazolo [4,3-c]piri-midine 類の合成. 志甫傳逸, 田上昇一郎, 高林昇, 本田睦子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 898; 1956, 76, 7, 804—807 (японск.)

IV. Смесь 2 *г* 4-метил-5-бромурацила, 1,5 *г* K_2CO_3 и 2 *г* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают (4 часа, 120°), экстрагируют спиртом остаток, получают 0,3 *г* 4-метил-5-гидразиноурацила, т. пл. 267° (разл.).

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 4976.

K. Kitsuta

V. Взаимодействием 2,5-диметил-4-метокси-6-хлорпиримидина (т. кип. 70°/4 *мм*) с $N_2H_4 \cdot H_2O$ синтезирован 2,5-диметил-4-метокси-6-гидразинопиримидин (**I**), т. пл. 142°, для которого приготовлены гидразоны некоторых альдегидов (перечисляются альдегид, т. пл. °С гидразона): C_6H_5CHO, 177; *o*-HOC_6H_4CHO, 161, *o*, *n*-$(HO)_2C_6H_3CHO$, 224 (разл.); ванилин, 238, *n*-$NO_2C_6H_4CHO$, 227; фурфурол, 156. При действии на **I** карбоновых к-т и их хлорангидридов (в присутствии пиридина), а также сложных эфиров образуются соответствующие гидразиды $RCONHNHC=NC(CH_3)=NC(OCH_3)=CCH_3$ (**II**) (перечисляются R, т. пл. в °С): H, 181; CH_3, 208; C_2H_5, 153—154; C_3H_7, 139; *изо*-C_4H_9, 151—151,5; C_6H_5, 208—209. Диацетильное производное **I**, т. пл. 127,5°. При обработке $POCl_3$ **II** циклизуются в замещ. триазолопиримидины (**III**), которые могут быть получены непосредственно из **I** и ангидридов к-т или ортоэфиров (перечислены: R, т. пл. в °С): H, 182; CH_3, 238; C_2H_5,

202; C_3H_7, 140; *изо*-C_4H_9, 126; C_6H_5, 142—143. При обработке II холодной HNO_2 выделен 5,8-диметил-7-метокси-1,2,3-тетразоло-[4,3-c]-пиримидин, т. пл. 68—68,5°. Для II(R = H и CH_3) и III (R = H и CH_3) приведены кривые УФ-спектра. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 37670. В. Яшунский

54411. Амины. II. Получение и восстановление бензо-(с)-циннолина. Рейделл, Спайалтер, Холлендер (Amines. II. The preparation and reduction of benzo-[c]-cinnoline. Radell Jack, Spialter Leonard, Hollander Jerome), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1051—1052 (англ.)

Описано приготовление бензо-(с)-циннолина (2,2'-азодифенила) (I) восстановлением 2,2'-динитробифенила (II) Zn в щел. р-ре. Дальнейшее гидрирование I в присутствии скелетного Ni приводит к 2,2'-диаминобифенилу (III), который до сих пор не был получен из I при каталитич. гидрировании. К 10 *г* II в 133,4 *мл* абс. спирта с 13,4 *мл* водн. р-ра, содержащего 10 *г* NaOH, прибавляют при 70—80° 0,5 часа 30 *г* гранулированного Zn, перемешивают еще 0,5 часа, фильтруют и получают I, выход 55,4%, т. пл. 156—158° (из абс. сп.). 0,53 *г* I в 10 *мл* абс. спирта гидрируют с 10 *мл* спирт. суспензии скелетного Ni при 34—37° в стеклянной бомбе (при начальном давлении H_2 6,9 *ат*), фильтрат упаривают до 8 *мл* в токе N_2, получают III, выход 86%, т. пл. 77,5—78,5°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54296. М. Линькова

54412. Синтез и фармакологические свойства некоторых производных хиноксалина. Роснати, Маротта (Sintesi e proprietà farmacologiche di alcuni derivati della chinossalina. Rosnati V., Marotta M.), Rend. Ist. super sanità, 1955, 18, № 9, 782—789 (итал.)

Синтезирован ряд производных хиноксалина типа (I), где R и R' — третичные амины или четвертичные аммониевые основания. Фармакологич. испытание большинства полученных продуктов не обнаружило характерного фармакодинамич. действия хиноксалинового ядра; по своему действию I аналогичны соответствующим арилалифатич. аминам. К 3,16 *г* 2,3-ди-(ω-бромметил)-хиноксалина (II) в 50 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют 1,84 *г* безводн. $(CH_3)_2NH$, нагревают час на водяной бане, разгонкой выделяют I ($R = R' = CH_2N(CH_3)_2$), выход 90%, т. кип. 115°/0,4 *мм*; пикрат, т. пл. 173—175°; аналогично получают I ($R = R' = CH_2N(CH_3)_2$) (Iа), т. кип. 148°/0,7 *мм*; К 10%-ному р-ру 1 моля II в $CHCl_3$ при охлаждении льдом добавляют 4 моля морфолина, через 15 мин. фильтруют, удаляют р-ритель, получают I (R = R' = морфолинометил) (Iб), выход 74%, т. пл. 104—105° (из петр. эф.); йодметилат, т. пл. 239°; дийодметилат, т. пл. 183°; из маточного раствора выделяют небольшое кол-во спиранового производного (III), т. пл. 263—265° (разл.; из абс. сп.). Аналогично из II и пиперидина получают I (R = R' = пиперидинометил), т. пл. 88°; йодметилат, т. пл. 180°; дийодметилат, т. пл. 185°, и (соответствующее III) спирановое производное с т. пл. 275°; пикрат, т. пл. 244° (разл.). II и пирролидин дают I (R = R' = пирролидинометил), т. пл. 101°, дийодметилат, т. пл. 195°, и спирановое производное с т. пл. 235° (разл.). При р-ции II с $(CH_3)_3N$ образуется I [$R = R' = CH_2N^+(CH_3)_3Br$], т. пл. 218°. При р-ции I с CH_3J или C_2H_5J удается получить как моно-, так и ди-йодалкилаты (даны R, R' в I, т. пл. в °C): $CH_2N^+(CH_3)_3J^-$, $CH_2N(CH_3)_2$, 207; $CH_2N^+(CH_3)_3$, $CH_2N^+(CH_3)_3J^-$, 213; $CH_2N^+(C_2H_5)_3J^-$, $CH_2N(C_2H_5)_2$, 174; $CH_2N^+(C_2H_5)_3J^-$, $CH_2N^+(C_2H_5)_3J^-$, 140; $CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_3J^-$, $CH_2N(C_2H_5)_2$, 130; $CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_3J^-$, $CH_2N^+(C_2H_5)_2CH_3J^-$, 180. При нагревании (48 час.) спирт. р-ра Iб с избытком CH_3J образуется тетрайодметилат, т. пл. 184°; при нагревании (48 час.) в абс. спирте Iа с избытком C_2H_5J также образуется тетрайодэтилат, т. пл. 188—190°. Л. Яновская

54413. Исследование в ряду хиноксалина. IX. Получение 3-метил-6- и 7-бромхиноксалинов-2. Ван-Дьюсен, Шульц (Quinoxaline studies. IX. The preparation of 3-methyl-6- and 7-bromo-2-quinoxalinols. Van Dusen Richard, Schultz Harry, P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1326—1327 (англ.)

Синтезированы 7-бром-(I) и 6-бром-(II)-3-метилхиноксалинолы-2, для чего 2,5-дибром-(III) или 2,4-дибромнитробензолы конденсированы в присутствии $NaHCO_3$ с *d*, *l*-α-аланином (IV) в N-(2-нитро-4-бромфенил)-(V) и N-(2-нитро-5-бромфенил)-(VI)-*d,l*-α-аланины, которые восстановлением над скелетным Ni и последующим окислением продукта H_2O_2 превращены соответственно в I и II. При восстановлении V или VI над Pt или Pd получены 3-метилхиноксалинол-2. Бромированием 84 *г* ацетанилида 41 *мл* Br_2 в р-ре $NaHCO_3$ при 25° получен 2,4-дибромацетанилид, выход 67%, т. пл. 145—147° (из сп.). 84,3 *г* III, 26,7 *г* IV, 50,4 *г* $NaHCO_3$, 50 *мл* спирта и 10 *мл* воды кипятят 42 часа, отгоняют р-ритель, остаток растирают с 10%-ным р-ром NaOH, р-р подкисляют HCl и получают V, выход 13%, т. пл. 162—164° (из бзл.). 5,8 *г* V в 50 *мл* спирта гидрируют над 5 *г* скелетного Ni (25°, 4 *ат*), продукт нагревают 1 час при 100° с 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 15 *мл* 30%-ной H_2O_2, р-р подкисляют HCl и получают I, выход 21%, т. пл. 291—293° (разл.; из сп.). т. возг. 195°/1 *мм*. Аналогично получают VI, выход 36%, т. пл. 175—177° (из бзл.), и II, выход 11,4%, т. пл. 260—262° (из сп.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 11761. Д. Витковский

54414. Синтезы пиперазинов. III. Каталитический синтез N-замещенных пиперазинов. IV. Синтез пиперазинов из этаноламина и β-алкилэтаноламинов. V. Синтез пиперазинов из триэтаноламина. VI. Каталитическое получение 1,4-диазабицикло-[2,2,2]-октана. Исигуро, Китамура, Мацумура, Огава (ピペラジン類の合成研究. 第3報. 接觸氣相反應による) N-置換ピペラジン類の合成. 第4報. β-アミノエタノタノール及びβ-アルキルアルアミノエタノールよりピペラジン類の合成. 第5報. トリエタノールアミンよりピペラジン類の合情. 第6報. 接觸氣相反應による1,4-diazabicyclo[2,2,2]octaneの合成. 石黒武雄, 北村英一, 松村正毅, 小川弘), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 6, 674—677; № 11, 1318—1321, 1367—1369, 1370—1375 (японск.; рез. англ.)

III. Взаимодействие в паровой фазе 53 *г* $RN(CH_2CH_2OH)_2$ (I, R = H) и 23 *л* NH_3 (3—5 час., 300—400°) над дегидратирующим катализатором (ZnO на глине, CrO_3 на глине, Cu-Ni-Al_2O_3 или SiO_2-Al_2O_3 и др.) не приводит к пиперазину: но нагревание 60 *г* I ($R = CH_3$) (II) и 25 *л* NH_3 (6 час., 300°) дает 1-замещ. пиперазин (III) (R = заместитель) ($R = CH_3$) (IV), выход 14%, т. кип. 134—136°; ди-(2,4-динитрофенолят), т. пл. 209—209,5°. Та же р-ция с 24 *л* NH_3 (5 час. при 325°) дает 20% IV; с 23 *л* NH_3, 5 час., при 350° — 18% IV; с 24 *л* NH_3, 5,5 часа при 375° — 8% IV; с 27 *л* NH_3, 5,5 часа, при 425° — 7% IV. Подобное взаимодействие 53 *г* I ($R = C_2H_5$) (V) и 21 *л* NH_3 (5 час., 325°) приводит к III ($R = C_2H_5$) (VI), выход 8%, а 53 *г* V и 22 *л* NH_3 (5,5 часа, 350°) дают 2% VI, т. кип. 155—158°; *n*-толуолсульфонат, т. пл. 73—74°. 59 *г* I ($R = C_3H_7$) (VII) и 23 *л* NH_3 (5,5 часа, 325°) дают III ($R = C_3H_7$) (VIII), выход 8%, т. кип. 165—170°; дипикрат, т. пл. 235—236° (разл.). Взаимодействием 56 *г* I ($R = C_4H_9$) (IX) и 18 *л* NH_3 (5,5 часа, 350°) по-

лучают III (R = C_4H_9), т. кип. 186—192°; дипикрат, т. пл. 249° (разл.). 60 *г* II и 26 *г* CH_3NH_2 нагревают 6 час. при 325° и получают $\overline{RNCH_2CH_2NR'CH_2CH_2}$ (X, R = CH_3 = R′), т. кип. 131—133°; ди-(2,4-динитрофенолят), т. пл. 216,5—217,5°. Ни **IX** и $C_4H_9NH_2$, ни I (R = H) и $C_6H_5NH_2$ не дают **X**, так же как I (R = C_6H_5) и $C_6H_5NH_2$. **IV** и $C_6H_5NH_2$ дают 7% **X** (R = CH_3, R′ = C_6H_5) (XI), т. кип. 145—150°/20 *мм*; дипикрат, т. пл. 215° (разл.; монойодметилат, т. пл. 234—235°. Максим. выход **XI** (14%) достигается при нагревании 5,5 часа при 450°. 33 *г* **V** и 23 *г* $C_6H_5NH_2$ нагревают 6,2 часа при 450°, выход **X** (R = C_2H_5, R′ = C_6H_5) 9%, т. кип. 165—170°/18 *мм*; монойодметилат, т. пл. 233—235°. Катализатором является $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Т-ра р-ции с алифатич. аминами — 325°, а с ароматич. аминами — 450°.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3461. K. Kitsuta

IV. В продолжение прежних работ нагреванием хлоргидрата (ХГ) или бромгидрата этаноламина (I) при 240—250° в течение 1,5—3,5 часа получен пиперазин, выход 44—51%, и $(H_2NCH_2CH_2)_2O$, выход 2—5%. Аналогично из ХГ β-метилэтаноламина получают: N-метилпиперазин (II), выход 26%, т. кип. 134—136°; ди-2,4-динитрофенолят (ДН), т. пл. 209—210°; *п*-толуолсульфонат, т. пл. 152—153°; бензолсульфонат, т. пл. 128,5—129,5°; N,N′-диметилпиперазин (III), выход 5%. т. кип. 131—133°; ДН, т. пл. 216,5—217°; CH_3NHCH_2-CH_2NHCH, выход 12%, т. кип. 119—120°; ди-*п*-толуолсульфонат, т. пл. 165—166°; из $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ — III, выход 26%. Взаимодействием I с CH_3NH_2 получены $CH_3NHCH_2CH_2NH_2$, выход 14%, т. пл. 115—117°; дипикрат (ДП), т. пл. 223° (разл.) и **III**, выход 12%; I с ХГ $(CH_3)_2NH$ дает $(CH_3)_2NCH_2CH_2NH_2$ (**IV**), выход 21%, т. кип. 105—108°; ДП, т. пл. 215° (разл.), и **III**, выход 11%; **I** с ХГ $(CH_3)_3N$ — **IV**, выход 17%, и III, выход 28%; **I** с ХГ $C_2H_5NH_2$ — $C_2H_5HNCH_2CH_2NH_2$, выход 12%, т. кип. 125—129°; ДП, т. пл. 194—195° (разл.), и N-этилпиперазин, выход 8%, т. кип. 155—158°; ТС, т. пл. 73—74°; **I** с ХГ $C_6H_5NH_2$—$C_6H_5HNCH_2CH_2NH_2$, выход 32%, т. кип. 149—153°/20 *мм*; дибромгидрат, т. пл. 201—202°; ДП, т. пл. 183—184°; **I** с ХГ *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$ — *о*-$CH_3C_6H_4HNCH_2CH_2NH_2$, выход 19%, т. кип. 164—168°/20 *мм*; ДП, т. пл. 151—152°.

V. Нагреванием хлоргидрата (ХГ) триэтаноламина (I) (200—230°, 3—6 час.) получены: морфолин (II), т. кип. 125—130°; пикрат, т. пл. 150—151°; *п*-толуолсульфонат (ТС), т. пл. 148—149; β-4-морфолинэтанол, выход 50%, т. кип. 107°/17 *мм*, пикрат, т. пл. 125—126°; 2,4-динитрофенолят (ДФ), т. пл. 111—112°; 1,2-диморфолиноэтан, т. кип. 145—150°/8 *мм*, т. пл. 72—73°; дипикрат (ДП), т. пл. 235° (разл.); дийодметилат, т. пл. 249—250° (разл.); 2,2′-диморфолинодиэтиловый эфир, т. кип. 176—182°/8 *мм*; ДП, т. пл. 173—174°; пиперазин; дибензоат, т. пл. 193—194°. Взаимодействием **I** с ХГ моно-, ди- и триметиламина при 250° получены N-метилпиперазин, выход 30%; ДФ, т. пл. 209—210°; ТС, т. пл. 152—153°, и **II**, выход 15%. В паровой фазе (350—400°) $(CH_2OH)_2$ и NH_3 над Al-Si-катализатором дают небольшое кол-во α- и γ-пиколина.

VI. Нагреванием $H_2N(CH_2)_2OH$, $[HO(CH_2)_2]_2NH$, N-(β-оксиэтил)-пиперазина и N,N′-ди-(β-оксиэтил)-пиперазина при 275—350° над Al-Si получен 1,4-диазабицикло-[2,2,2]-октан (триэтиленамин) с выходами 4, 6, 21 и 32% соответственно. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 50783. Р. Журин

54415. Полиазанафталины. Часть III. Некоторые производные 1,3,5- и 1,3,8-триазанафталина. Окс, Паско, Райдон (Polyazanaphtalenes. Part III. Some derivatives of 1 : 3 : 5-and 1 : 3 : 8-triazanaphtalene. Oakes V., Pascoe R., Rydon H. N.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1045—1054 (англ.)

Синтезирован ряд производных 1,3,5-(Iа—с) и 1,3,8-триазанафталинов (IIа—з) и описаны некоторые их превращения.

Синтез I осуществлен на основе 3-аминопиколиновой к-ты (III) и ее производных. Конденсация III с $(NH_2)_2CO$ приводит к **Iб**, переведенному восстановлением Zn в 1,3,4-триазаинден (IV). **Iб** с $POCl_3$ в присутствии $(C_2H_5)_3N$ и $C_6H_5N(CH_3)_2$ образует **Iв**, а с C_6H_5N-$(C_2H_5)_2$ — **Iг**. При каталич. гидрировании **Iв** выделен **Iа**. **Iв** с $(NH_2)_2$ дает **Iд**, с C_2H_5SNa — **Iе**, с CH_3ONa и C_2H_5ONa — **Iж** и **Iз** соответственно. Метилирование **Iб** $(CH_3)_2SO_4$ приводит к 1,2,3,4-тетрагидро-1,3-диметил-2,4-диоксо-1,3,5-триазонафталину (**V**). Под действием NH_3 **Iв** в зависимости от условий образует **Iи** или **Iк**; последний с $(NH_2)_2CS$ дает **Iл**, полученный также действием NH_4OH на **Iд**. При обессеривании **Iл** посредством скелетного Ni выделен **Iм**, гидролизованный затем в **Iн**, последний получен также из III с $HCONH_2$. При обработке **Iв** $HN(C_2H_5)_2$ образуется **Iо**, а с 3-диэтиламинопропиламином (**VI**) образуется **Iп**. При р-ции **Iв** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ образуется **Iр** (точное расположение OH- и NH_2NH-групп не установлено) с примесью **Iс**. Полученный из 2-аминоникотиновой к-ты (**VIIа**) через этиловый эфир (**VIIб**) и гидразид (**VIIв**) 2-аминоникотиноилгидразон ацетона (**VIIг**) обработкой $NaJO_4$ переводят в 2-аминоникотиновый альдегид (**VIII**), выделенный также действием $NaJO_4$ на **VIIв**. Из **VIII** и $HCONH_2$ получен (РЖХим, 1957, 51282) **IIа**, переведенный с $POCl_3$ в **IIб**. Каталитич. гидрирование **IIб** приводит к 2,4-дихлор-5,6,7,8-тетрагидро-1,3,8-триазанафталину (**IX**), последний с CH_3ONa образует 5,6,7,8-тетрагидро-2,4-диметокси-1,3,8-триазанафталин (**X**). Из **IIб** с C_2H_5SNa получен **IIв**; аналогично получены **Iи** и **Iк** синтезированы **IIг** и **IIд**; по Робинсу и Хитчингсу выделены **IIе** и **IIж**, причем последний образуется также из **IIе** со скелетным Ni. Приведены кривые УФ-спектров **Iб**, **Iж**, **V**, **IIа**, **IIз**, 1,2,3,4-тетрагидро-1,3-диметил-2,4-диоксо-1,3,8-триазанафталина и данные УФ-спектров **IIб** и **IX**. Наибольшей антитуберкулезной активностью (∼0,5 активности гидразида изоникотиновой к-ты) среди гидразидов аминопиридинкарбоновых к-т обладает гидразид 3-аминоизоникотиновой к-ты (**XI**). К р-ру 50 *г* хинолинимида в 1 *л* 10%-ного NaOH добавляют при 0° водн. р-р NaBrO (из 56 *г* Br_2 и 350 *мл* 15%-ного NaOH), смесь выдерживают 1 час при ∼ 20° и 1 час при 85°, подкисляют 50%-ной H_2SO_4 до pH 5, оставляют на 48 час. при 2°, отфильтровывают следы **VIIа**, фильтрат обрабатывают 20 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ в 400 *мл* горячей воды, содержащей 10 *мл* CH_3COOH, из Cu-соли H_2S выделяют **III**, выход 84%, т. пл. 210°; из 4 *г* **III**, 8 *г* спирта и 8 *г* H_2SO_4 (кипячение 4 часа, выливание на лед, подщелачивание NH_4OH и извлечение эфиром) получают этиловый эфир **III**, выход 42%, т. пл. 132° (из бал.-петр. эф.); нагревая 1,6 *г* эфира с 1 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (100°, 1 час), получают гидразид **III**, выход 61%, т. пл. 103° (из сп.), при кипячении которого с ацетоном выделяют 3-аминопиколиноилгидразон ацетона, выход 71%, т. пл. 172°; суспензию 0,7 *г* гидразида **III** в 10 *мл* воды + + 2 *мл* NH_4OH (*d* 0,88) добавляют при 0° к р-ру 1,1 *г* $NaJO_4$ в 15 *мл* воды + 10 *мл* H_4OH, через 35 мин. до-

Iа R = R′ = H; **б** R = R′ = OH; **в** R = R′ = Cl; **г** R = Cl, R′ = =N(C_2H_5)C_6H_5; **д** R = R′ = SH; **е** R = = R′ = SC_2H_5; **ж** R = R′ = OCH_3; **з** R = R′ = OC_2H_5; **и** R = R′ = NH_2; **к** R = Cl, R′ = NH_2; **л** R = SH, R′ = =NH_2; **м** R = H, R′ = NH_2; **н** R = H, R′ = OH; **о** R = Cl, R′ = N(C_2H_5)$_2$; **п** R = Cl, R′ = NH(CH_2)$_3$N(C_2H_5)$_2$; **р** R, R′ = OH, $NHNH_2$; **с** R = R′ = $NHNH_2$; **IIа** R = R′ = OH; **б** R = R′ = Cl; **в** R = R′ = SC_2H_5; **г** R = R′ = NH_2; **д** R = Cl, R′ = NH_2; **е** R = SH, R′ = OH; **ж** R = H, R′ = OH; **з** R = R′ = = OCH_3

бавляют 1,2 *г* $(CH_3COO)_2Ba$ в 5 *мл* воды, фильтрат доводят до pH 7, насыщают NaCl и $CHCl_3$ извлекают амид **III**, выход 55%, т. пл. 184° (из бзл.), идентичный с амидом, полученным пропусканием NH_3 в аммиачный р-р этилового эфира **III**, пикрат, т. пл. 214°. Тонкорастертую смесь 13 *г* **III** и 7 *г* $(NH_2)_2CO$ медленно нагревают до 190—200°, выдерживают 30 мин., плав растворяют в 200 *мл* 2 н. NaOH, р-р насыщают CO_2 и выделяют **Iб**, выход 39%, т. пл. > 380° (из воды). 0,5 *г* **Iб** перегоняют с 5 *г* Zn-пыли, дистиллат растворяют в $CHCl_3$, обрабатывают углем и выделяют **IV**, выход 14%, т. пл. 152° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 5 *г* **Iб**, 75 *мл* $POCl_3$ и 10 *мл* $(C_2H_5)_3N$ кипятят 6 час., упаривают в вакууме досуха, остаток нагревают в вакууме (100°, 2 часа), обрабатывают 200 *мл* ледяной воды и выделяют **Iв**, выход 53%, т. пл. 173° (возгонка при 140°/0,1 *мм*; из петр. эф); кипячением 0,5 *г* **Iб** с 20 *мл* $POCl_3$ и 20 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ (2 часа) при pH 4—5 выделяют **Iв** с выходом 46%; при замене $C_6H_5N(CH_3)_2$ на $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ выделяют лишь **Iг**, выход 11%, т. пл. 168° (из петр. эф.). Суспензию 3 *г* **Iв** в 100 *мл* абс. спирта гидрируют над 0,3 *г* Pt (из PtO_2) и выделяют в виде пикрата **Iа**, т. пл. 191° (из воды); тот же результат получают, проводя гидрирование в присутствии MgO, а также обрабатывая спирт. р-р **Iе** скелетным Ni. 0,5 *г* **Iв** и 2 *г* $(NH_2)_2CS$ кипятят в 75 *мл* абс. диоксана 5 мин., 0,7 *г* отфильтрованной дитиурониевой соли (т. пл. 254°) нагревают с 50 *мл* воды (100°, 1 час), при охлаждении отделяют **Iд**, выход 31%, т. пл. 340° (разл.). Смесь 0,5 *г* **Iв** и C_2H_5SNa (из 0,15 *г* Na и 20 *мл* C_2H_5SH) кипятят 6 час., упаривают досуха в вакууме и получают **Iе**, выход 80%, т. пл. 56° (из петр. эф.) 0,25 *г* **Iв** кипятят с CH_3ONa (из 0,07 *г* Na и 15 *мл* CH_3OH) 5 час., упаривают в вакууме досуха и из остатка C_6H_6 извлекают **Iж**, выход 63%, т. пл. 138° (из петр. эф.); аналогично получают **Iз**, выход 55%, т. пл. 110° (из петр. эф.). 0,25 *г* **Iб** в 10 *мл* 2 н. NaOH обрабатывают 3 *г* $(CH_3)_2SO_4$, подщелачивают NH_4OH и $CHCl_3$ извлекают **V**, выход 48%, т. пл. 246° (из сп.). В кипящий р-р 1 *г* **Iв** в 20 *г* фенола пропускают NH_3 3 часа, охлаждают до 60°, фенол декантируют, остаток обрабатывают 10%-ным NaOH и собирают **Iи**, выход 25%, т. пл. 318° (из водн. сп.); при кипячении с 2 н. NaOH (30 мин.) **Iи** превращают в **Iб**. В р-р 0,5 *г* **Iв** в 50 *мл* абс. диоксана 10 мин. пропускают NH_3, осадок растворяют в 1 н. HNO_3 и, добавляя NH_4OH, осаждают **Iк**, выход 78%, т. пл. 265° (из воды), не изменяется при 16-час. кипячении с водой, но через 30 мин. с 2 н. NaOH образует **Iб**. При кипячении 0,7 *г* **Iк** с 0,7 *г* $(NH_2)_2CS$ в 50 *мл* спирта 4 часа выделяют **Iл**, выход 94%, т. пл. 344° (переосажден CH_3COOH из щел. р-ра); при нагревании (160°, 2 часа) **Iд** с NH_4OH (*d* 0,88) выход **Iл** 88%. 0,65 *г* **Iл** в 200 *мл* спирта + 40 *мл* NH_4OH кипятят 3 часа с 3 *г* скелетного Ni, фильтрат упаривают в вакууме и отделяют **Iм**, выход 94%, т. пл. 224° (из воды). **Iм** нагревают (100°, 30 мин.) с 5 н. HCl, упаривают в вакууме, обрабатывают избытком 2 н. Na_2CO_3, выделяя **Iн**; при нагревании 13 *г* **III** и 8 *г* $HCONH_2$ (130°, 2,5 часа + 180°, 2,5 часа) получают **Iн**, выход 65%, т. пл. 346° (из воды). Смесь 0,15 *г* **Iв** и 0.25 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ в 15 *мл* абс. диоксана оставляют на 15 мин. и при упаривании фильтрата выделяют **Iо**, выход 90%, т. пл. 82° (из петр. эф.). 0,6 *г* **Iв** и 0,39 *г* **VI** кипятят в абс. диоксане 3 часа, упаривают до 10 *мл*, выход **Iп** 40%, т. пл. 128° (из диоксана и бзл.). К 0,5 *г* **Iв** в 20 *мл* диоксана добавляют 1 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, через 10 мин. отфильтровывают **Iр**, выход 68%, т. пл. 385° (разл., из сп.); добавлением к фильтрату спирта осаждают **Iс**, т. пл. 266° (из сп.). Производные **VIIа** получают аналогично таковым **III**: **VIIб**, т. пл. 96° (из воды); **VIIв**, т. пл. 176° (из этилацетата); **VIIг**, т. пл. 179° (из ацетона). При обработке **VIIг** $NaJO_4$, аналогично гидразону **III**, получают, извлекая эфиром вместо $CHCl_3$ **VIII**, выход 56%, т. пл. 98° (из петр. эф.); выход **VIII** из **VIIв** 30%. 5 *г* **IIа** (т. пл. 361°) кипятят 6 час. с 125 *г* $POCl_3$, упаривают в вакууме досуха, остаток нагревают в вакууме (115°, 30 мин.), добавляют 25 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды, **IIб** отфильтровывают и дополнительное кол-во извлекают этилацетатом из фильтрата, выход 33%, т. пл. 160°, возгонка при 150°/10^{-3} *мм*. Суспензию 0.5 *г* **IIб** в 50 *мл* спирта гидрируют над PtO_2 (2 моля H_2, 1 час), выход **IX** 49%, т. пл. 165°, возгонка при 130°/10^{-3} *мм*; то же в-во получают при гидрировании в присутствии 0,5 *г* MgO; **IX** не изменяется при кипячении 10 мин. с 10%-ным NaOH, но с метанольным CH_3ONa (кипячение 5 час.) получают **X**, т. пл. 166° (из петр. эф.). Из **IIб**, аналогично **Iе** получают с колич. выходом **IIв**, т. пл. 76° (из петр. эф.). **IIг**, выход 72%, т. пл. 342° (из водн. сп.); **IIд**, т. пл. > 360°; **IIе**, выход 10%, т. пл. 360° (возгонка при 180°/10^{-4} *мм*); **IIж**, т. пл. 255—256° (из водн. CH_3OH). Р-р 0,2 *г* **IIе** в 50 *мл* 2 н. NaOH встряхивают с 5 *г* скелетного Ni 16 час., фильтрат насыщают CO_2, выход **IIж** 30%. **XI** получают из соответствующей к-ты, аналогично гидразиду **III**, выход 89%, т. пл. 187° (из сп.). Часть II см. РЖХим, 1956, 3917. С. Гурвич

54416. Потенциальные антагонисты пуринов. IV. Синтез некоторых 9-метил-6-замещенных пуринов. Робинс, Линь Си-Ху (Potential purine antagonists. IV. Synthesis of some 9-methyl-6-substituted purines. Robins Roland K., Lin Hsi Hu), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 490—494 (англ.)

В связи с химиотерапией рака новым методом синтезированы различные 9-метил-6-замещ. пурины (**I**) — аналоги ранее полученных 1-метил-4-замещ. пиразоло-(3,4-*d*)-пиримидинов. 4,6-дихлор-5-нитропиримидин (**II**) действием CH_3NH_2 превращают в 6-хлор-4-метиламинопроизводное **II** (**III**), которое восстанавливают в 6-хлор-5-амино-4-метиламинопиримидин (**IV**) с последующей циклизацией **IV** $HC(OC_2H_5)_3$ в присутствии $(CH_3CO_2)_2O$ в 6-хлор-9-метилпурин (**Iа**); из **Iа** получают **I**, в частности, обработка **Iа** $(H_2N)_2CS$ приводит к 6-меркапто-9-метилпурину (**Iб**), тогда как циклизация 4-метиламино-5-амино-6-меркаптопиримидина (**V**) HCOOH вместо ожидаемого **Iб** дает 7-метиламинотиазоло-(5,4-*d*)-пиримидин (**VI**). УФ-спектры **I** подобны спектрам 6-замещ. пуринов, но благодаря наличию в них при $N_{(9)}$ CH_3-группы имеют слабый гипсохромный сдвиг (от 2 до 5 *мμ*). **Iа** обладает значительной активностью против аденокарциномы 755 (на мышах). К 48 *мл* 40%-ного водн. CH_3NH_2 и 30 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют (5—10°, 1 час) охлажд. р-р 22 *г* **II** в 45 *мл* диоксана, добавляют (2 часа) 300 *мл* воды, получают **III**, т. пл. 150—151° (из бзл.-петр. эф.). К смеси 2 *л* воды, 200 *г* Zn-пыли и 100 *мл* лед. CH_3COOH при кипении прибавляют (~15 мин.) 60 *г* **III**, кипятят еще 15 мин., после фильтрации горячего р-ра получают **IV**, т. пл. 166—167° (из воды). 5 *г* **IV** кипятят 8 час. с 50 *мл* HCOOH, упаривают, прибавляют NH_4OH до pH 10, получают 9-метилгипоксантин (**Iв**), т. пл. > 300° (из воды). Смесь 35 *г* **IV**, 150 *мл* $CH(OC_2H_5)_3$ и 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, упаривают, к остатку в 300 *мл* кипящего C_6H_6 прибавляют 100 *мл* гептана и получают **Iа**, т. пл. 143—144° (из бзл.). 3 *г* **Iа**, 3,5 *г* $(H_2N)_2CS$ и 90 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, осадок растворяют в горячем разб. KOH, обесцвечивают углем, из фильтрата при нейтр-ции горячей CH_3COOH получают **Iб**, т. пл. > 300°. Смесь 6 *г* P_2S_5, 0,8 *г* **Iв** и 100 *мл* сухого пиридина кипятят 2 часа, упаривают, остаток нагревают (~100°, 2 часа) с 75 *мл* воды и выделяют **Iб**. 10 *г* **Iа** и 120 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в спирте нагревают (150°, 8 час.) в бомбе, осадок кипятят в 300 *мл* воды с углем, прибавляют KOH до pH 10, получают 9-метил-6-аминопурин, т. пл. 310°. Р-р 2,5 *г*

4,6-*бис*-(метиламино)-5-нитропиримидина (**VII**) в 150 *мл* абс. спирта гидрируют (3 часа 1,36 *ат*) над скелетным Ni и выделяют 5-аминопроизводное **VII**, которое кипятят 6 час. с 50 *мл* 90%-ной HCOOH, упаривают, остаток кипятят с конц. NH_4OH, вновь упаривают, получают 9-метил-6-метиламинопурин (**Iг**), т. пл. 190—191° (из сп.-бзл.). Смесь 5 *г* **Iа** и 100 *мл* 25%-ного CH_3NH_2 упаривают (~100°) досуха, из остатка бензолом извлекают **Iг**, выход 84%. 150 *мл* 1 н. KOH, насыщ. H_2S, и 5 *г* **III** нагревают (~100°) 2,5 часа, горячий р-р фильтруют, подкисляют CH_3COOH, получают **V**. Р-р 2,5 *г* **V** в 35 *мл* HCOOH кипятят 6 час., упаривают, прибавляют конц. NH_4OH до pH 12, получают моногидрат **VI**, т. пл. 158—159° (из воды), при pH 1 $\lambda_{макс}$ 230 и 270 *мμ*. При взаимодействии (~ 100°, 15 мин.) 1 *г* **Iа** с CH_3ONa (из 1 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH) получают 9-метил-6-метоксипурин, т. пл. 152—153° (из бзл.-гептана). К 5 *г* **Iа** в 100 *мл* CH_3OH прибавляют 15 *мл* 50%-ного CH_3SH в CH_3OH — KOH, нагревают (~ 100°, 1 час), упаривают до 30 *мл*, получают 9-метил-6-метилмеркаптопурин (**Iд**), т. пл. 171—172° (из CH_3OH). 4 *г* **Iб** и 3 *г* KOH в 50 *мл* воды обрабатывают (~ 20°) 15 *мл* CH_3J, упаривают и вновь обрабатывают дважды по ~15 *мл* CH_3J, получают **Iд**. Из 5 *г* *n*-BrC_6H_4-OH, 5 *г* KOH и 150 *мл* воды и 5 *г* **Iа** (~ 100°, 0,5 часа) получают 9-метил-6-*n*-бромфеноксипурин, т. пл. 164—165° (из водн. сп.). **I** синтезируют тремя методами: А. Р-р 5 *г* **Iа** в 150 *мл* CH_3OH смешивают с 10—15 *мл* амина или его водн. р-ра и нагревают (~100°, 1 час). Б. Смесь 150 *мл* спирта и 20 *мл* амина или 20—30 *мл* водн. р-ра амина и 5 *г* **Iа** упаривают (~100°) досуха, остаток экстрагируют C_6H_6 и упаривают до начала кристаллизации. В C_6H_6-экстракт, полученный по методу Б, упаривают досуха, а остаток кристаллизуют из малополярного р-рителя. Получены следующие N-замещ. 6-амино-9-метилпурины (приведены заместитель, метод приготовления, выход в % и т. пл. в °С): $(CH_3)_2$, В, 78, 119—120 (из *н*-гептана); C_2H_5, Б, 81, 157—158 (из бзл.); фурфурил, А, 80, 175—177 (из водн. сп.): *изо*-C_3H_7, Б, 62, 136—137 (из толуола-*н*-гептана); $(C_2H_5)_2$, В, 53, 48—50 (из петр. эф.); *н*-C_3H_7, В, 72, 130—131 (из толуола-*н*-гептана); NH_2, А, 40, 210—211 (из CH_3OH); $NHCH_3$, В, 30, 100—101 (из гептана). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 23047. Р. Глушков

54417. Исследования в ряду пуринов. II. Амины, содержащие теофиллиновый цикл. 7-теофиллилизопропиламин и его N-замещенные производные. З е л ь н и к, П е с с о н, П о л о н о в с к и й (Recherches dans la série des purines. II. Amines substituées par le noyau théophylline. La théophyllyl-7 isopropylamine et ses dérivés N substitués. Z e l n i k R a y m o n d, P e s s o n M a r c e l, P o l o n o v s k i M i c h e l), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1773—1777 (франц.)

Гидрированием 7-ацетонилтеофиллина (**I**) над скелетным Ni в присутствии первичных аминов получены 2-(7-теофиллил)-N-алкил-(арил)-изопропиламины (**II**), где алкил-(арил)-C_2H_5 (**IIа**), *н*-C_4H_9 (**IIб**), *н*-C_6H_{13} (**IIв**), *цикло*-C_6H_{11} (**IIг**), $CH_2C_6H_5$ (**IIд**), CH_3 (**IIе**); **IIе** выделен непосредственно из реакционной смеси, остальные **II** для отделения от образующегося одновременно 7-теофиллилизопропанола (**III**) превращены в соответствующие N-нитрозопроизводные (**IVа—д**), восстановленные затем в исходные амины. **IIе** также нитрозирован в **IVе**. Этим путем не удалось получить N-циклопентил-(**IIж**) и N-изопропил-(**IIз**) 2-(7-теофиллил)-изопропиламины, так как **IIж** нитрозируется в **IVж** с незначительным выходом, а **IIз** совсем не нитрозируется. Вторичные амины в аналогичных условиях не реагируют с **I**. **IIе** нагреванием с HCOOH и CH_2O метилирован в 2-(7-теофиллил)-N-диметилизопропиламин (**V**), превращенный в йодметилат (**Vа**), бромфенацилат (**Vб**) и хлорбензилат (**Vв**). 1-хлорпропанол-2 конденсирован с N-производным теофиллина в водн. р-ре в **III**, выход 83%, т. пл. 135—136° [из этилацетата (**VI**)], полученный также с 90%-ным выходом гидрированием **I** в спирте над скелетным Ni (7 час., 90 *ат*, 100—120°). Оксим **I** восстановлен в аналогичных условиях в 7-теофиллилизопропиламин, т. пл. 76° (из **VI**); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 275° (разл., из сп.). Фармакологич. активность синтезированных соединений незначительна. 0,08 моля **I** в 220 *мл* абс. спирта гидрируют в присутствии 0,24 моля метиламина над 10 *г* скелетного Ni (8 час., 100 *ат*, 100°) и получают **IIе**, выход 66,2%, т. пл. 145—146° (из сп.); ХГ, т. пл. 235—237° (разл., из сп.). Аналогично при 100—120° и 40—80 *ат* гидрируют **I** в присутствии соответствующих аминов, р-р упаривают досуха, продукт растворяют в 0,1 *л* воды, подкисляют 20—25 *мл* CH_3COOH, приливают конц. р-р 0,18 моля $NaNO_2$ и отделяют (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С (из сп.)): **IVа**, 50, 172—173; **IVб**, 53, 125—126; **IVв**, 52, 84—85 (из эф.); **IVг**, 41,4, 42—43; **IVд**, 60, 160—161; **IVе**, 69, 141—142 и **IVж** 3,5, 137—138. 0,5 *г* **IVа—д** в 40 *мл* спирта гидрируют над 2 *г* скелетного Ni при 25° и ~1 *ат* или при 100° в автоклаве, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в **VI**, подкисляют HCl и получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С (из сп.)): ХГ, **IIа**, 84, 200; основание, т. пл. 89—90° (из **VI**); ХГ, **IIб**, 84, 151; ХГ **IIв**, 78, 173; ХГ **IIг**, 77, 227; ХГ **IIд**, 69, 206; основание, т. пл. 90° (из **VI**). 0,09 моля **IIе**, 0,5 моля HCOOH и 14 *г* 30%-ного CH_2O кипятят 8 час., р-р упаривают досуха, остаток смешивают с насыщ. р-ром соды, продукт извлекают **VI**, перегоняют и получают **V**, выход 85%, т. пл. 115—116° (из **VI**); **Vа**, т. пл. 270° (разл.; из сп.); **Vб**, т. пл. 278° (разл., из сп.); **Vв**, т. пл. 220° (разл., из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8209. Д. Витковский

54418. Производные птеридина. Часть III. Бисдигидропуринилы. Ф и д л е р, В у д (Pteridine derivates. Part III. Bisdihydropurinyls. F i d l e r W. E., W o o d H. C. S.), J. Chem. Soc., 1956, Sept, 3311—3315 (англ.)

Конденсация производных 4-метиламино-5-аминопиримидина (**I**) с глиоксалем (**II**) приводит к образованию малорастворимых высокоплавких производных бисдигидропуринилов (**III**, где **а** R = OH, R′ = H; **б** R = R′ = H; **в** R = H, R′ = Cl; **г** R = H, R′ = CH_3NH), вместо ожидаемых N-алкилптеридонов. 5 аминопиримидин (**IV**) и 4,6-дихлор-**IV** не реагируют с **II** в тех же условиях. Строение **III** подтверждено определением мол. веса **IIIв** (в камфоре) и сопоставлением УФ-спектров ряда полученных **III** с УФ-спектрами исходных **I**. Ф-ла азометина $R^2C{=}NCR^1{=}$ $={NCR^3}{=}CN{=}CHCR^4{=}NC{=}CR^3N{=}CR'N{=}CR^2$ (**V**), полученного из 2,4-бисдиметиламино-**IV** (**VI**) и **II** (**Vа** $R^1 = R^2 = N(CH_3)_2$, $R^3 = R^4 = H$) исключалась сравнением спектров **III** и **Vа**, а также отношение **III** и **V** к гидролизу, показавшее устойчивость **III**. в отличие от **Vа**, к действию минер. к-т. Взаимодействие 2,4-диамино-6-окси-**IV** (**VII**) с $CCl_3COH \cdot H_2O$ (**VIII**) в присутствии к-т приводит к образованию ксантоптерина (**IX**), тогда как в ацетатном буфере эта р-ции дает промежуточный **V** (**Vб** $R^1 = R^3 = NH_2$, $R^2 = R^4 = OH$), который превращается в **IX** при действии к-т. Из р-ции **II** с производными 4-аминопиримидина (**X**) получены следующие азометины: $(N{=}C(OH)N{=}C(OH)CH{=}CN{=}CH)_2$ (**XI**) и $(CH_3NCO$-$N(CH_3)COCH{=}CN{=}CH—)_2$ (**XII**). Из 2,67 *г* 2-окси-**I** в 55 *мл* воды и 2,67 *г* 50%-ного р-ра **II** в 27 *мл* воды (50°, 15 мин.) получают **IIIа**, выход 80%; осаждают из р-ра в разб. HCl при pH 9—10, т. пл. > 300°. Кипячение (1 час) 0,69 *г* **I** в 3 *мл* воды с р-ром 0,161 *г*

твердого II в 4 *мл* воды дает **IIIб**, выход 80%, т. пл. ~270° (из водн. сп.). Аналогично из 6-хлор-I и II получают IIIв, выход 65%, т. пл ~270° (разл.). Гидрированием 0,45 *г* 4,6-бисметиламино-5-нитропиримидина (XIII) в 50 *мл* спирта (скелетный Ni, 20°, 1 *ат*) получают 6-метиламино-I (XIV), т. пл. 150° (разл., возгоняется при 110°/0,005 *мм*). Нагревают спирт. р-р неочищ. **XIV** с 0,075 *г* **II** в 10 *мл* воды (10 мин., 90°), сгущают до 5 *мл*, выделяют **IIIг**, т. пл. 260° (разл., из сп.). **IIIг** образуется также при нагревании 0,05 *г* **IIIв** с 1 *мл* 33%-ного р-ра CH_3NH_2 (трубка, 5 час., 125°). Из 1 *г* 2,4-дихлор-5-нитропиримидина в 20 *мл* спирта и 3 *мл* 33%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ в спирте (30 мин., 20°) получают 1 *г* 2,4-бисдиметиламино-5-нитропиримидина (**XV**), т. пл. 88—92° (из петр. эф.). **XV** восстанавливают (H_2, скелетный Ni) в **VI**, т. пл. 92—96° (возгонка при 90°/0,01 *мм*). При нагревании смеси р-ров 0,2 *г* **VI** в 10 *мл* воды с 3 *мл* спирта и 0,038 *г* **II** в 5 *мл* воды (2 мин., 90°) образуется **Va**, т. пл. 195—199° (из водн. сп.). **IV** получают восстановлением (H_2, MgO + Pd/C) 4,6-дихлор IV, т. пл. 169—171°. При кипячении р-ра 0,5 *г* **XIII** в 200 *мл* C_6H_6 с 0,11 *мл* $(COCl)_2$ в 10 *мл* C_6H_6 получают 0,43 *г* в-ва с т. пл. 255° (разл.), по-видимому, четвертичную соль — хлороксалат **XIII**. Аналогично из **XV** в эфире образуется хлороксалат **XV**, т. пл. 154—158°. Р-р 2 *г* **VII**·H_2SO_4·H_2O и 6 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 100 *мл* воды, содержащей 50 *мг* $Na_2S_2O_3$, и 1,4 *г* **VIII** (2 дня, 20°) образует 1,3 *г* в-ва, р-р которого в 25 *мл* кипящей 2 н. NaOH дает при охлаждении Na-соль **Vб**. 0,15 *г* Na-соли нагревают (~100°, 30 мин.) с 10 *мл* 2 н. HCl, при pH 4,8 выделяют 0,08 *г* **IX**. Из р-ра 2 *г* **VII**·H_2SO_4·H_2O в 24 *мл* конц. H_2SO_4 с 4 *мл* воды и 1,4 *г* **VIII** (1 час., ~100°) выделяют **IX** при pH 4,8, выход 36%. Из р-ра 1 *г* 2,6-диокси-X в 200 *мл* воды и 0,23 *г* **II** в 20 *мл* воды (1 час, 100°) получают 0,35 *г* **XI**, т. пл. > 360°, а из 1,3-диметил-2,4-диоксо-6-амино-1,2,3,4-тетрагидропиримидина и **II** аналогично получают **XII**, выход 68%, т. пл. > 300°. Часть II см. РЖХим, 1957, 15405 Е. Головчинская

54419. Изучение птеридинов. Часть IX. Строение монооксиптеридинов и их N-метилпроизводных. Браун, Мейсон (Pteridine studies. Part IX. The structure of the monohydroxypteridines and their N-methyl derivatives. Brown D. J., Mason S. F.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3443—3453 (англ.)

На основании сравнения констант ионизации, а также УФ- и ИК-спектров 2-(**Ia**)-, 4-(**Iб**)-, 6-(**Iв**)- и 7-(**Iг**)-оксиптеридинов и их N-метилпроизводных показано, что **I** существуют в амидной форме. Подтверждением этого является способность **Ia** и **Iв** и их N-метилпроизводных, очевидно, за счет наличия у них 3,4- и 7,8- —C=N-связей, прочно удерживать кристаллизационную воду, а также способность **Ia**, **Iв** и **Iг** окисляться до соответствующих 2,4-(**II**) и 6,7-(**III**)-диоксиптеридинов. Необходимые для физ.-хим. исследований 3,6,7-(**IV**), 6,7,8-(**V**)-триметилптеридоны-2,2-окси-6,7-диметилптеридин (**VI**), 6,7,8-триметилптеридон-4 (**VII**), 7,8-дигидро-7-окси-5-метилптеридон-6 (**VIII**), 5,6-дигидро-6,7-диокси-5-метилптеридин (**IX**), 7-окси-5-метилптеридон-6 (**X**) и 1,2,7,8-тетрагидро-3,8-диметил-2,7-диоксоптеридин (**XI**) синтезированы из соответствующих 4,5-диаминопиримидинов. **X** получен также при окислении **VIII** и **IX** $KMnO_4$. Смесь 0,7 *г* 4,5-диамино-1,2-дигидро-1-метил-2-оксопиримидина, 0,5 *мл* диацетила (**XII**) и 4 *мл* воды нагревают 5 мин. при 100°, получают гидрат **IV** т. пл. ~260° (разл.). Аналогично из 5-амино-2-окси-4-метиламинопиримидина и **XII** получают **V**, т. пл. 255—260° (разл.; из воды). К кипящему р-ру 1,25 *г* 4,5-диамино-2-оксипиримидина в 13 *мл* воды прибавляют 1 *мл* **XII**, выдерживают 30 мин., получают **VI**, выход 93%, темнеет > 200° (из воды). При нагревании (230—240°, 30 мин.) 3-метилптеридона-2 получают гигроскопичный $(C_7H_6ON_4)_x$, т. пл. 285° (разл., из толуола-сп.); 1-метилптеридон-2 при 160—170° также дает гигроскопичный $C_7H_6ON_4 \cdot 0,5\ H_2O$, т. пл. 200° (из сп.). К горячему р-ру 0,35 *г* 5-амино-4-окси-6-метиламинопиримидина в 4 *мл* воды прибавляют 0,25 *мл* **XII**, после выдержки (100°, 5 мин.) получают **VII**, т. пл. 235—242° (из воды). 0,25 *г* **IX** нагревают (100°, 1 час) с 25 *мл* 2,5 н. HCl, охлаждают и при pH 6 получают **VIII**. 1 *г* 4-амино-5-метиламинопиримидина (**XIII**) нагревают (~100°, 40 мин.) с 1,6 *г* $C_2H_5O_2C(OH)OC_2H_5$ (**XIV**) в 12 *мл* воды, получают **IX**, выход 84%, т. пл. 251—253° (разл.; из воды). 0,25 *г* **IX** в 10 *мл* воды обрабатывают при 60—70° 4,5 *мл* 5%-ным $KMnO_4$, прибавляют H_2O_2, фильтруют и при pH ~4 получают гидрат **X**, т. пл. 247—249° (из воды). 0,25 *г* **XIII** нагревают 6 мин. при 175—180° с 2 *мл* $(COOC_2H_5)_2$, охлаждают, прибавляют 0,5 *мл* спирта, осадок промывают 0,5 *мл* спирта и растворяют в 3 *мл* воды; к р-ру прибавляют NaOH и подкисляют CH_3COOH до pH 3—4, получают гидрат **X**. 0,8 *г* 5-амино-1,2-дигидро-1-метил-4-метиламино -2-оксопиримидина и 1,2 *мл* **XIV** нагревают (~100°, 1 час) в 12 *мл* воды, фильтруют; из маточного р-ра при упаривании до 3 *мл* получают осадок, который растворяют в 100 *мл* воды и пропускают через нейтр. Al_2O_3 и получают **XI**, т. пл. 263° (разл.; из воды). **I** окисляют по общей прописи: 0,25 *г* **I** в 20 *мл* 0,1 н. NaOH обрабатывают при ~20° 5 *мл* 5%-ного $KMnO_4$, через 20 мин. прибавляют H_2O_2, фильтруют и при pH ~4—5 получают **II** и **III**. Также незамещ. птеридин окислен в **Iб**, выход 17%. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 19226. Р. Глушков

54420. Изучение птеридинов. Часть X. Птеридины с более чем одной окси- или аминогруппой. Алберт, Листер, Педерсен (Pteridine studies. Part X. Pteridines with more than one hydroxy- or amino-group. Albert Adrien, Lister J. H., Pedersen Christian), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4621—4628 (англ.)

Описаны синтезы новых производных птеридина (**I**) с 2 и 3 окси-группами из производных 4,5-диаминопиримидина (**II**) Исследована растворимость (РР) полученных в-в в воде и подтвержден ранее установленный факт резкого падения РР **I** по мере вступления в его молекулу оксигрупп (см. пред. реф.). Синтезированы также полиаминопроизводные **I** и установлено, что вступление 2- и 3- аминогруппы тоже снижает РР моноаминопроизводных **I**, но в меньшей степени. На основании УФ-спектров поглощения р-ров, полученных в-в при различных pH, данных бумажной хроматографии, наличия гистерезиса при прямом и обратном титровании, а также особенно малой РР 2,6-диокси-I (**III**) в воде, отличающей **III** от других диокси-I, высказано предположение о ковалентной гидратации **III**, сопровождающейся образованием 2,6,7-триокси-7,8-дигидро-I. Кипячение 1 *г* 2-окси-**II** (**IV**) в 30 *мл* 1 н. HCl с 2 *г* $C_2H_5OOCCH(OH)$-OC_2H_5 (**V**) дает **III**·H_2O с выходом 80%, т. разл. > 250°, который образуется также при окислении р-ра 1 *г* 7,8-дигидро-**III** в 90 *мл* 0,2 н. NaOH р-ром 0,7 *г* $KMnO_4$ в 50 *мл* воды (30 мин., выделяют при pH 5, выход 40%). Из 1,25 *г* **IV** в 25 *мл* воды и 1,2 *г* **V** (смешение при 50°, затем 24 часа при 20°) выделяют при pH 4 1,63 *г* в-ва; это в-во кипятят с 70 ч. воды, из фильтрата выпадает 2,7-диокси-I (**VI**), выход 45%,

его кристаллизуют из 2 н. NaOH, выделяют **VI** · H_2O из Na-соли при pH 4; **VI** · H_2O теряет воду при 180°. Из нерастворившегося в воде остатка получают **III** · H_2O с выходом 45%. Конденсация **IV** с **V** при pH 7 (фосфатный буфер) приводит к **VI**, выход 65% и **III**, выход 25%. Из 1,1 *г* **II** в 10 *мл* 2 н. Na_2CO_3 с 2,2 *г* **V** (1 час, 90°, pH 9,5, затем 1 час при 20°) выделяют Na-соль; ее р-р в 17 *мл* воды с 0,5 *мл* н. NaOH при 100° доводят до pH 2,5 (5 н. H_2SO_4) и выделяют 7-окси- **I**, выход 77%. Смесь 6 *г* 4-окси- **IV** · 0,5 H_2SO_4 в 72 *мл* 78%-ной H_2SO_4 с 6,6 *г* **V** (2 мин., 90°) обрабатывают 300 *мл* воды, из горячего р-ра полученного в-ва в 100 *мл* воды с 8,5 *г* K_2CO_3 выделяют K-соль 4-окси- **III** (**VII**); из нее получают **VII** при pH 4 с выходом 50%, т. разл. 360—380°. Окислением 4-окси-7,8-дигидро- **III** действием $KMnO_4$ тоже получают **VII**. Кипятят 4 *г* сульфата триамино-2-оксипиримидина, 20 *г* CH_3COONa в 20 *мл* CH_3COOH и 400 *мл* воды с 4 *г* **V** 1 час, осадок обрабатывают 1 н. NaOH и затем кипящей 2 н. HCl выделяют 4-амино- **VI** (**VIII**), выход 70%. 1 *г* **VIII** кипятят 5 час. с 20 *мл* 6 н. NaOH, выделяют 2,4,7-триокси- **I**, выход 75%. 7-окси- **III** может быть получен: а) кипячением 1 *г* **IV** с 2 *г* $(COOCH_3)_2$ в воде, выход 95%; б) нагреванием смеси 4 *г* **IV** с 30 *г* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (30 мин., 165°); в) из р-ра 0,47 *г* **III** · H_2O в 12 *мл* 5 н. H_2SO_4 действием 8 *мл* 30%-ной H_2O_2 (3 дня), выход 78%; г) из 0,5 *г* 2,7-диокси-**I** в 1,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), выход 28%. Кипячением 0,5 *г* 2-амино-**II** и 1 *г* (COOH) · $2H_2O$ в 12 *мл* воды (1,5 часа) получают 0,4 *г* 2-амино-6,7-диокси-**I**. 8 *г* 2,6-диокси-**II**, 16 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ в 200 *мл* $(CH_2OH)_2$ кипятят 2 часа, разбавляют при 100° водой (400 *мл*), выделяют 4,7-диокси- **III**, выход 45%. Нагревают 1 *г* 4,6-диокси- **I** и 8 *г* PCl_3 в 40 *мл* $POCl_3$ (4 часа, 135°), извлекают $CHCl_3$ при pH 7 в-во, которое при нагревании с 10 *мл* р-ра NH_4OH (*d* 0,88, 4 часа, 140°) дает 0,1 *г* 4,6-диамино-**I**. Из 2 *г* 2,4,7-триокси-**I** и 10 *г* PCl_5 в 100 *мл* $POCl_3$ аналогично получают 2,47-трихлор-**I**, выход 77%, т. пл. 133° и затем 2,4,7-триамино- **I**, выход 50%, т. пл. ~ 250°. Из 1 *г* 4,6,7-триокси- **I** аналогично получают 4,6,7-трихлор-**I**, выход 23%, т. пл. 179—181° и затем 0,2 *г* 4,6,7-триамино- **I**. Е. Г.

54421. **Синтезы в ряду хиназолона. Часть II. Синтез хино- и хиназохиназолонов. Стивен, Стивен** (Syntheses in the quinazolone series. Part II. Synthesis of quino- and quinazo-quinazolones. Stephen T., Mrs., Stephen Henry), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4173—4177 (англ.)

Исследован синтез хино- и хиназохиназолонов (**I** и **II**) конденсацией метилового эфира антраниловой к-ты (**III**) или ее NH_4-соли (**IV**) с 2-хлорлепидином (**V**), его производными (**VI**) и 4-хлор-, 4-хлор-2-фенилхиназолином (**VII** и **VIII**), т. е. с соединениями, имеющими в цикле группу —N=CCl—. В зависимости от т-ры сначала образуются метиловые эфиры соответствующих к-т (**IX** и **X**) или свободные к-ты, которые затем под влиянием т-ры и HCl циклизуются в **I** или **II** (где для **I**, **II**, **IX**, **Xа** R = R′ = R″ = H; **б** R = CH_3, R′ = R″ = H; **в** R′ = CH_3, R = R″ = H; **г** R″ = CH_3, R = R′ = H; **д** R′ = OCH_3, R = R″ = H; **е** R′ = OC_2H_5, R = R″ = H; **ж** R‴ = H; **з** R‴ = C_6H_5). Циклизация **IXг** или к-ты не удалась, вероятно, вследствие пространственных затруднений, вызываемых 8-CH_3-группой хинолинового кольца. Для получения **IX** нагревают 1 моль **V** или **VI** с 2 молями **III**, после завершения выпадения хлоргидрата **III** смесь подщелачивают NH_3 и отгоняют с паром избыток **III** и неизмененный **V** или **VI**. Из 1,7 *г* **V** и 2,7 *г* **III** (130°, 10 мин.) получают **IXа**, выход 1,5 *г*, т. пл. 149° (из сп.). При 170° через 15 мин. получают непосредственно **Iа**, выход 100%, т. пл. 213° (из сп.); **Iа** образует хлорплатинат. **IXа** в кипящей конц. HCl дает хлоргидрат **Iа**, а в кипящем (0,5 часа) спирт. р-ре с 10%-ным NaOH образует **IXа** (к-ту), т. пл. 203—204° (из сп.). Из 1 *г* 2-хлор-4,6-диметилхинолина и 1,6 *г* **III** (140°, 0,5 часа) получают **IXб**, выход 50%, т. пл. 162,5° (из 75%-ного диоксана); при 140—150° образуется смесь **IXб** и **Iб**. 1 *г* 2-хлор-4,7-диметилхинолина с 1,6 *г* **III** (140°, 0,5 часа) дает **IXв**, выход 80%, т. пл. 172° (из 75%-ного

Iа—в, д, е   IIж, з   IX а—г   Xж—з

диоксана); при 170—190° получается смесь **IXв** и **Iв**, которую превращают кипячением с конц. HCl в **Iв** или гидролизом с NaOH в **IXв** (к-ту). 1 *г* 2-хлор-4,8-диметилхинолина с 1,6 *г* **III** (140°, 10 мин.) дает **IXг**, выход 80%, т. пл. 170° (из сп.). Получены следующие **I** (приводится **I**, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в мин., выход в %, т. пл. в °C (из диоксана)): **Iб**, 170, 15, 93, 199 (из сп.); **Iв**, 200—220, —, 100, 194,5; **Iд**, 200—220, 10, 96, 230; **Iе**, 200—220, 10, 95, 193. Все образуют хлороплатинаты. Приготовлены также к-ты из **IX** или из **I** гидролизом с NaOH в кипящем водн. диоксане (приводится к-та, исходное в-во, продолжительность гидролиза в час., т. пл. в °C из диоксана с выделением CO_2): **IXб** (к-та), **IXб**, 0,5, 236; **IXб** (к-та), **IXв** и **Iв**, 0,5, 242; **IXд** (к-та), **Iд**, 1, 218; **IXе** (к-та), **Iе**, 188. Все к-ты, исключая **IXе**, превращены в **I** сублимацией или кипячением с $(CH_3CO)_2O$. К 1 молю **VII** в сухом ацетоне прибавляют 2 моля **III**, через 1 час отделяют осадок (хлоргидрат **Xж**), растворяют его в холодной воде и NH_3 осаждают **Xж**, т. пл. 211° (из диоксана); хлоргидрат, т. пл. 195°. Нагреванием при т-ре плавления **Xж** получают **IIж**, т. пл. 197° (из сп.). К р-ру 1 моля **VII** в 20 *мл* ацетона приливают при 0° р-р 1 моля **IV** в 200 *мл* ацетона; через 1 час отделяют NH_4Cl и р-р выпаривают в вакууме; остаток растворяют в горячем р-ре Na_2CO_3 и осаждают CH_3COOH **IXж** (к-ту), т. пл. 248° (разл.), образует хлороплатинат; при нагревании (250°) к-та превращается в **IIж**, т. пл. 197°. Кипятят (2 часа) 1 моль **VIII** с 2 молями **III** в толуоле; смесь подщелачивают NH_4OH и перегоняют с паром сначала **III**, а затем **Xз**, т. пл. 179°, который при кипячении (1 час) с $(CH_3CO)_2O$ образует **IIз**, т. пл. 292°. 0,5 *г* **Xз** в 25 *мл* диоксана кипятят (30 мин.) с 25 *мл* 10%-ного NaOH; CH_3COOH осаждают **IXз** (к-ту), т. пл. 255° (разл.). Из **VIII** и **IV** аналогично (извлечение NH_4OH) **IXж** (к-та) получают **IXз** (к-ту). При 255—260° к-та образует смесь в-в, т. пл. 220—245°, вероятно, вследствие затруднения циклизации C_6H_5-группой. При кипячении (1 час) к-ты с $(CH_3CO)_2O$ получается **IIз**. **IXз** (к-ту) получают также кипячением (1 час) в 30 *мл* толуола 0,6 *г* **VIII** с 0,7 *г* **III** (к-ты), р-ритель отгоняют в вакууме, остаток извлекают горячей водой, оставшуюся часть обрабатывают NH_4OH в р-ре **IXз** (к-та), в остатке 2-фенилхиназолон-4, т. пл. 236°. Часть I см. РЖХим, 1957, 37654. П. Соков

54422. **Синтезы в ряду хиназолона. Часть III. Образование хиназо-[4,3-b]-хиназолона-8 и 2-*о*-аминофенилхиназолона-4 гидролизом 3,4′-хиназолинилхиназолона-4. Стивен, Стивен** (Syntheses in the quinazolone series. Part III. The formation of quinazo-[4,3-b]-quinazol-8-one and 2-*o*-aminophenylquinazol-4-one by the hydrolysis of 3,4′-quinazolinylquinazol-4-one. Stephen T., Mrs, Stephen Henry), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4178—4180 (англ.)

Описывается новый синтез 3,4′-хиназолинилхиназолона-8 (**I**) и получение из него гидролизом хиназо-[4,3-b]-хиназолона-8 (**II**) и 2-*о*-аминофенилхиназолона-4

(III). Предполагается, что при гидролизе I образуется, вследствие расщепления кольца *A*, промежуточный 3-*о*-аминобензоилхиназолон-4 и выделяется HCN. Из III и ангидридов к-т получены 6-замещ. II. Кипятят 1 час 10 *г* хиназолона-4 (IV), 60 *мл* $POCl_3$ (V), 15 *г* PCl_5 (VI); отгоняют в вакууме V и собирают фракцию при 145°/28 *мм* (12,6 *г*); экстрагируют ее петр. эфиром, экстракт выпаривают в вакууме, получают 4-хлорхиназолин (VII), выход 9,5 *г*, т. пл. 96°. Нагревают (100°, 15 мин.) 1 *г* VII с 1 *г* IV, продукт р-ции растирают с холодной водой, нейтрализуют $NaHCO_3$, фильтруют; осадок извлекают горячей водой, остается I, т. пл. 232° (из сп.). При кипячении 1 *г* I с 1,2 *г* VI в 10 *мл* V после отгонки V получают фракцию, т. кип. 144°/22 *мм*, из которой экстракцией петр. эфиром выделяют 0,9 *г* VII, получающийся, предположительно, из промежуточного хлористого амидоила, диссоциирующего при перегонке на 2 молекулы VII. Кипятят р-р I в 10 *мл* спирта с 5 *мл* 0,1 н. HCl, образуется HCOOH и NH_3; выделяется II, т. пл. 197°; II получают также нагреванием (1 час) 5 *г* IV с 30 *мл* V, выход 86%. I растворяют в горячей 2 н. HCl, выпадает III, т. пл. 241°; образует хлороплатинит. Кипятят (1 час) 5 *г* IV с 30 *мл* V, отгоняют V, остаток извлекают горячей водой, из р-ра NH_3 осаждают 3,8 *г* III, который получают также нагреванием смоченного водою VII. Кипячением (0,5 часа) III с безводн. HCOOH получают II. Кипятят (1 час) 1 *г* III с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, прибавляют воду; продукт р-ции обрабатывают при охлаждении разб. HCl; из остатка (растворяется 6-метил-II) получают 2-*о*-ацетамидофенилхиназолон-4, т. пл. 177° (из водн. диоксана), который при кипячении с разб. HCl или водн. NaOH образует 6-метил- II, т. пл. 276° (выделяют NH_4OH; из диоксана). Аналогично с $(CH_3CH_2CO)_2O$ получают 2-*о*-пропионамидофенилхиназолон-4, т. пл. 156°, и 6-этил- II, т. пл. 250°. Нагревают (1,5 часа, 250°) 0,5 *г* III с 1 *г* $(C_6H_5CO)_2O$; обрабатывают сплав р-ром Na_2CO_3; получают 6-фенил-II, т. пл. 292°; образует хлороплатинат. П. Соков

54423. Синтезы в ряду хиназолона. Часть IV. Превращение амидов N-ароилортаниловых кислот в 2-арилхиназолоны-4. Стивен, Уэйдж (Syntheses in the quinazolone series. Part IV. The conversion of N-aroylorthanilamides into 2-arylquinazol-4-ines. Stephen Henry, Wadge George), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4420—4421 (англ.)

Синтезированы метиловые эфиры N-ароилантраниловых к-т *о*-$CH_3OOCC_6H_4NHCOR$ (I), из них соответствующие амиды к-т *о*-$NH_2OCC_6H_4NHCOR$ (II), из которых получен (Körner, J. prakt. Chem., 1887, 36, 155) ряд 2-арилхиназолонов-4 (III). Показана возможность получения III из N-α-хлор-бензилидентолуол-*п*-сульфонамида (IV) и из N-бензоилантраниловой к-ты (V). Из *о*-$H_2NC_6H_4COOCH_3$ и хлорангидрида к-ты в водн. спирте в присутствии CH_3COONa (метод А) или ацилированием в пиридине (метод Б) получены следующие I (перечисляются R, метод, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)): $C_6H_5OCH_2$, А и Б, 82, 87; *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2$, Б, 84, 85; *м*-$CH_3C_6H_4OCH_2$, Б, 96, 88; *п*-$CH_3C_6H_4OCH_2$, Б, 90, 95; $C_6H_5CH_2$, А и Б, 55, 58; *п*-$C_6H_4OCH_3$, А, 80, 113; 3,4-$C_6H_3(OCH_3)_2$, А, 60, 108; 3,4,5-$C_6H_2(OCH_3)_3$, А, 60, 138; *о*-$C_6H_4CH_3$, А, 83, 114; *м*-$C_6H_4CH_3$, А, 71,74; *п*-$C_6H_4CH_3$, А, 40, 100; $C_6H_5CH{=}CH$, А, 73, 99. Пример получения II и III: 44,4 *г* метилового эфира N-бензоилантраниловой к-ты в 2 *л* спирта насыщают при 0° NH_3, оставляют при ~20° на 14—30 дней, отгоняют спирт и получают II ($R = C_6H_5$) (для некоторых I образуется смесь II с III); продукт р-ции кипятят (0,5 часа) с 5%-ным NaOH, фильтруют в разб. HCl, обесцвечивают и осаждают III NH_3. Получены II (приводятся R, продолжительность р-ции в днях, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 30, 95, 218; $C_6H_5OCH_2$, 30, 80, 234; *п*-$C_6H_4OCH_3$, 30, 25, 209; *о*-$C_6H_4CH_3$, 30, 20, 185; *п*-$C_6H_4CH_3$, 30, 15, 218; $C_6H_5CH = CH$, 14, 15, 237 и III (приводятся арилы, выход в %, т. пл. в °С (из сп. или сп.-CH_3COOH)): C_6H_5 (IIIa), 90, 236; $C_6H_5OCH_2$, 91, 209; *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2$, 80, 185; *м*-$CH_3C_6H_4OCH_2$, 90, 233; *п*-$CH_3C_6H_4OCH_2$, 70, 235; $C_6H_5CH_2$, 75, 256; *п*-$C_6H_4OCH_3$, 98, 247; 3,4-$C_6H_3(OCH_3)_2$, 90, 246; 3,4,5-$C_6H_2(OCH_3)_3$, 56, 255; $C_6H_5CH{=}CH$, 90, 246; *о*-$C_6H_4CH_3$, 89, 236; *м*-$C_6H_4CH_3$, 63, 212; *п*-$C_6H_4CH_3$, 80, 241. 10,5 *г* IV в 50 *мл* сухого ацетона (VI) прибавляют к 13,5 *г* метилового эфира антраниловой к-ты (VII) в 50 *мл* VI; через 0,5 часа отделяют выпавший хлоргидрат VII; отгоняют с паром избыток VII, р-р подщелачивают NH_3, выпадает N - (*о*-карбметоксифенил)-N′-(толуол-*п* - сульфонил) - бензамидин (VIII), выход 94%, т. пл. 146,5° (из сп.). Р-р 3 *г* VIII в спирте насыщают NH_3 и оставляют при ~20° на 12 час. и затем выливают в 50 *мл* воды, получают IIIa, выход 92%. Нагревают (250°, 45 мин.) смесь 5 *г* V с 5 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и добавлением небольших кол-в $(NH_4)_2CO_3$ выделяют IIIa, выход 44%. П. Соков

54424. Синтезы в ряду хиназолона. Часть V. Синтез 5,5-диокси-7-оксобензо-[d]-хиназо-[3,2 b]-тиазола и 2-*о*-сульфамилфенил-3H-хиназолона-4. Стивен, Стивен (Syntheses in the quinazolone series. Part V. Synthesis of 7-oxobenzo-[d]-quinazo-[3 : 2-b]-thiazole 5 : 5 dioxide, and of 2-*о*-sulphamylphenyl-3H-quinazol-4-one. Stephen Edith, Shephen Henry), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 490—492 (англ.)

Изучен синтез 5,5-диокиси 7-оксобензо-[d]-хиназо-[3,2-b]-тиазола (I) и 2-*о*-сульфамилфенил-3H-хиназолона-4. Нагревают (170°, 1,5 часа) 1 моль сахарина и 1,1 моля PCl_5; отгоняют в вакууме (60°, 30 *мм*) $POCl_3$; остаток промывают эфиром, остается умеренно растворимая 1,1-диокись 3-хлор-4,5-бензо-1,2-тиазола (хлористый ψ-сахарин) (II); выход 35%, т. пл. 143°. Кипятят (0,5 часа) 1,8 *г* K-соль антраниловой к-ты (III — к-та), 2 *г* II и 30 *мл* сухого ацетона; р-ритель отгоняют, остаток промывают горячей водой; остается 0,4 *г* I и 1,72 *г* 1,1-диокиси 3-*о*-карбоксианилино-4,5-бензо-1,2-тиазола (IV), которую отделяют растворением в разб. NH_4OH, т. пл. 320° (из этилметилкетона). Из 1,2 моля NH_4-соли III и 1 моля II в 60 *мл* сухого ацетона получают смесь I и IV. Смешивают 2 моля III в 30 *мл* сухого ацетона с 1 молем II в 25 *мл* сухого ацетона, выпадает IV, выход 89%. 1 моль II и 2 моля метилового эфира III в 30 *мл* $CHCl_3$ кипятят (1 час) и выливают в воду; смесь подщелачивают NH_3 и отгоняют с паром летучие в-ва, остается метиловый эфир IV; выход 78%, т. пл. 252° (из разб. диоксана). 1 моль II в 20 *мл* сухого $CHCl_3$ смешивают с 2 молями амида III в 50 *мл* $CHCl_3$; через 2 дня удаляют $CHCl_3$, остаток промывают водой, остается амид IV, выход 89%, т. пл. 265° (из диоксана). Кипятят (15 мин.) 1,14 *г* IV в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, осаждают водой 1 *г* I, т. пл. 276° (из разб. диоксана). Амид или эфир IV при кипячении с лед. CH_3COOH образует почти количественно I. Амид IV кипятят до растворения с 1%-ным NaOH; охлаждают и подкисляют разб. CH_3COOH; осаждается 2-*о*-сульфамилфенил-3H-хиназолон-4, т. пл.

283° (из разб. диоксана). К 10 *г* *o*-$O_2NC_6H_4COCl$ в 10 *мл* C_6H_6 прибавляют 9,3 *г* Na-сахарина; кипятят (2 часа), отгоняют C_6H_6, получают 1,1-диокись 2-*o*-нитробензоил-3-оксо-4,5-бензо-1,2-тиазолина (**V**), т. пл. 208° (из разб. диоксана). **V** получают также кипячением (0,5 часа) 2 *г* **II** в 30 *мл* сухого ацетона с 2 *г* *o*-O_2N-C_6H_4COONa (**VI**), выход 2,26 *г*, и при нагревании (0,5 часа, 150°) 2 *г* **II** с 2,5 *г* **VI**, выход 1 *г*. Восстановление **V** не удалось. П. Соков

54425. Исследование фталазинов и родственных соединений. I. Реакция серной кислоты и хлорокиси фосфора и 1-бензоил-2-бензальгидразина 1. Икэда, Канахара (フタラジン及び關連化合物の研究. 第 1 報. 1-Benzoyl-2-benzal-hydrazine 類に對する濃硫酸及びオキシ塩化燐の作用. 1. 池田鉄太郎, 金原三郎), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, **5**, 5—8 (японск.; рез. англ.)

Вопреки утверждению, высказанному в одной опубликованной работе (Aggarwal и др., J. Chem. Soc., 1941, 1929), 1-фенилфталазин и 1-фенил-7-метоксифталазин не удалось получить из 1-бензоил-2-бензальгидразина (**I**) (т. пл. 92—93°) и 1-бензоил-2-анизальгидразина (**II**) (т. пл. 154—155°) с дегидратирующими агентами. С конц. H_2SO_4 или с *н*-$C_5H_{11}OH$ насыщ. HCl **I** и **II** дают дибензаль- и дианизальгидразин (**III**) соответственно. С $POCl_3$ **I** дает 3,6-дифенилтетразин (**IV**) и 1-бензальамино-2,5-дифенилтриазол. В этих условиях **II** дает **III** и **IV**. М. Линькова

54426. Строение тетрацена. Патинкин, Хоруиц, Либер (The structure of tetracene. Patinkin Seymour H., Horwitz Jerome P., Lieber Eugene), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 562—567 (англ.)

Показано, что образующийся при взаимодействии нитрата аминогуанидина (**I**) с $NaNO_2$ в нейтр. р-ре тетрацен, которому приписывалось строение 1-гуанил-4-нитрозаминогуанилтетразена (Hofmann, Roth, Ber., 1910, **43**, 682), в действительности имеет строение гидрата 1-(5′-тетразолил)-4-гуанилтетразена (**II**). Предложена схема р-ции: **I** → [$HN=C(NH_2)N_3$] (**III**) → → 5-аминотетразол (**IV**) → тетразол-5-диазогидрат → → **II**. К р-ру 0,036 моля **I** в 45 *мл* воды постепенно прибавляют при охлаждении льдом 0,018 моля $NaNO_2$ и выдерживают 40 час. при ~20°; получают **II**, выход 94% (считая на $NaNO_2$), т. разл. 135°. К смеси 0,02 моля гидрата **IV**, 5,5 *мл* конц. HCl, 40 *мл* воды и ~20 *г* льда прибавляют по каплям 0,022 моля $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, через 1,5 часа избыток HNO_2 окисляют прибавлением насыщ. р-ра $KMnO_4$, нейтрализуют р-ром NaOH до pH 7, смесь прибавляют к р-ру 0,02 моля **I** в 25 *мл* воды и размешивают 1,5 часа; получают **II**, выход 35%. Смесь 0,027 моля **II** и 250 *мл* 15%-ной H_2SO_4 кипятят 20 мин., прибавляют р-р 9,0 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, фильтруют, упаривают досуха и остаток извлекают ацетоном; получают 5-окситетразол (**V**), выход 29%, т. пл. 253—254° (из воды). Смесь 0,026 моля **II**, 15 *мл* конц. HCl и 238 *мл* воды кипятят 30 мин., охлаждают, прибавляют 0,026 моля C_6H_5CHO и 0,065 моля $NaNO_3$; получают $C_6H_5CH = NNHC(NH_2)=NH \cdot HNO_3$, выход 45%, т. пл. 164—164,5° (из воды); из маточного р-ра выделяют **V**. Смесь 0,01 моля **II** и 300 *мл* 0,8 н. р-ра $Ba(OH)_2$ кипятят 2 часа, охлаждают, фильтруют, нейтрализуют H_2SO_4, фильтруют, упаривают досуха и остаток извлекают C_6H_6; получают 5-азидотетразол, выход 0,37 *г*, т. пл. 77—79° (из бзл.). Смесь 0,032 моля **II**, 0,5 *мл* C_6H_5N и 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают при размешивании до кипения, охлаждают и отгоняют $(CH_3CO)_2O$ в вакууме; получают диацетил-3-метил-5-амино-1,2,4-триазол (**VI**), выход 2,2 *г*, т. пл. 203—205° (из абс. сп.); **VI** получают также при аналогичной обработке **I** или 3-метил-5-амино-1,2,4-триазола. К 0,023 моля **II** в 400 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,23 моля Na, через ~12 час. (за это время NH_3 испаряется и Na окисляется на воздухе) обрабатывают водой, подкисляют 6 н. HNO_3 до pH 1, фильтруют, упаривают досуха и остаток извлекают ацетоном; получают 0,5 *г* **IV**, т. пл. 204—206° (разл.; из воды). 0,02 моля **IV** диазотируют аналогично описанному при синтезе **II**, смесь нейтрализуют 0,02 моля CH_3COONa в 10 *мл* воды и прибавляют по каплям к 0,02 моля **I** в 25 *мл* воды; получают нитрат 1-гуанил-4-(5′-тетразолил)-тетразена (**VII**), выход 80%, т. пл. 93—94° (разл.; осажден из конц. HNO_3 водой). Смесь 0,04 моля **VII**, 30 *мл* конц. HCl и 470 *мл* воды кипятят 15 мин. и упаривают до начала кристаллизации; получают нитрат **IV**, выход 46%, т. пл. 162—178° (разл.); маточный р-р упаривают досуха; получают хлоргидрат **III**, выход 44%, т. пл. 126—146° (разл.; из сп.). Смесь 0,017 моля **VII** и 500 *мл* 0,2 н. $Ba(OH)_2$ кипятят 2 часа, подкисляют 1 н. H_2SO_4 до pH 2, фильтруют и упаривают до ~30 *мл*; получают гидрат **IV**, выход 74%, последний получают также при стоянии (~12 час., ~20°) смеси 0,009 моля **VII** и 100 *мл* воды; выход 45%, т. пл. 203—204° (разл.; из воды). А. Гуревич

54427. Реакции замещения 2-ацетамидотиазолов. Часть I. Раут (Substitution reactions of 2-acetamidothiazoles. Part I. Rout M. K.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 10, 741—743 (англ.)

При действии $HgCl_2$ на 2-ацетамидо-4-арилтиазолы легко образуются 2-ацетамидо-4-арил-5-хлорртутьтиазолы (**Iа — г**, здесь и в других ф-лах арил-β-нафтил, фенил, *п*-метоксифенил и 2-тиенил соответственно), последние при действии Br_2, J_2 и $(CNS)_2$ отщепляют ClHg-группу, образуя 2-ацетамидо-4-арил-5-бром- (**IIа — г**), -5-йод- (**IIIа — г**) и 5-родантиазолы (**IVа — г**) соответственно. 10 *г* 2-ацетонафтона, 14 *г* J_2, 10 *г* тиомочевины и 20—25 *мл* C_6H_6 нагревают (100°, ~16 час.), J_2 и кетон удаляют эфиром, остаток извлекают горячей водой и NH_4OH, осаждают 2-амино-4-(β-нафтил)-тиазол (**V**), выход 82,7%, т. пл. 135° (из сп.). 5 *г* **V** кипятят 1 час с избытком $(CH_3CO)_2O$ и выделяют 2-ацетамидо-4-(β-нафтил)-тиазол (**VI**), выход 87,7%, т. пл. 284°. К 1,5 *г* **VI** в 20 *мл* спирта добавляют 3 *г* $HgCl_2$ и 3 *г* CH_3COONa в 25 *мл* воды, смесь кипятят 1/2 часа и выделяют **Iа**, выход 65%, т. пл. 160° (из сп.); получены также **I** (перечисляются **I**, т. пл. в °С): **б**, 294—296; **в** 290; **г** 245. 1 *г* **Iа** в 14,5 *мл* CH_3OH, насыщ. NaBr, обрабатывают 0,7 *г* Br_2, через 15 мин. добавляют Na_2SO_3, нагревают до кипения, фильтрат разбавляют равным объемом воды и упаривают до 5 *мл*, добавлением воды выделяют **IIа**, выход 65%, т. пл. 135° (из CH_3COOH); **IIб, в, г** имеют т. пл. 185, 130 и 230° соответственно. Смесь 1 *г* **Iа**, 1,1 *г* KJ, 0,36 *г* J_2 и ~8 *мл* воды растирают и фильтруют, выход **IIIа** 55%, т. пл. 132° (из сп.); **IIIб, в, г** имеют т. пл. 220—222, 212 и 116° соответственно. К 1,2 *г* **Iа** и 0,65 *г* NaCNS в 20 *мл* CH_3COOH добавляют р-р 0,58 *г* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, через 15 мин. фильтруют, добавляют ~35 *мл* воды и упаривают досуха, выход **IVа** 60%, т. пл. 300° (из CH_3OH); т. пл. **IVб, в** и **г** соответственно: 177, 160 и 300°. С. Гурвич

54428. Исследование в ряду тиазола. II. Синтез 2-γ-амино-*н*-пропил-4-N-диэтиламинометилтиазола. Цзи Юй-фын, Цинь Си-юань (Thiazole research II. Synthesis of 2-γ-amino-*n*-propyl-4-N-diethylamino-methyl-thiazole. Chi Yuoh, Tshin Shi-yuan), 中國科學, Чжунго кэсюэ, Acta sci. sinica, 1956, **5**, № 3, 449—454 (англ.)

Для физиологич. испытаний синтезирован 2-γ-амино-*н*-пропил-4-N-диэтиламинометилтиазол (**I**) по следующей схеме: γ-бром-*н*-пропилцианид (**II**) → γ-фталими-

до-*н*-пропилцианид (III) → тиоамид γ-фталимидо-*н*-масляной к-ты (IV) → 2-γ-фталимидо-*н*-пропил-4-хлорметилтиазол (V) → 2-γ-фталимидо-*н*-пропил-4-N-диэтиламинометилтиазол (VI) → **I**. Ранее описанным методом (Goldberg, Kelly, J. Chem. Soc., 1947, 1369) получен **II**, выход 28,4%, т. кип. 88—93°/8 *мм*. 13,2 *г* **II** и 18 *г* фталимида K в 50 *мл* абс. спирта нагревают при 110—120° 8 час. с отгонкой спирта, прибавляют 75 *мл* воды и отделяют **III**, выход 67%, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). В р-р 20 *г* **III** и 1,5 *г* триэтаноламина в 120 *мл* абс. спирта пропускают (40—60°, 60 час.) сухой H_2S и отфильтровывают **IV**, выход 55%, т. пл. 182—184° (из 50%-ного сп.). 3 *г* **IV** и 1,5 *г* $ClCH_2COCH_2Cl$ в 25 *мл* абс. спирта кипятят 1,5 часа и через 12 час. (0°) отделяют **V**, выход 38,5%, т. пл. 115—116° (из абс. сп.). Из 6 *г* **V** и 6 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в 50 *мл* абс. спирта (кипячение 6 час., отгонка р-рителя, обработка остатка р-ром Na_2CO_3) получают **VI**, выход 56,8%, т. кип. 204—208°/4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 82—83°. 3,75 *г* **VI** и 1,2 *мл* 67%-ного гидразингидрата в 100 *мл* спирта кипятят 1,5 часа. После отгонки спирта в вакууме остаток подкисляют 6 н. HCl, фильтрат нейтрализуют 40%-ным NaOH и эфиром выделяют неочищ. **I**, т. кип. 138°/4 *мм*, который нагревают (~100°, 1 час) с 7 *г* BaO и эфиром извлекают **I**, выход 63%, т. кип. 138—139°/4 *мм*.

Б. Дубинин

54429. Фенотиазины. Часть I. Синтезы 2-хлорфенотиазина из дифенилдисульфидов и сульфидов. Часть II. Синтез 2-хлорфенотиазина из дифенилсульфидов. Часть III. Синтез фенотиазинов перегруппировкой Смилса. Онда, Каваниси, Ониси, Томинага, Кунуги, Сасамото, Судзуки (Phenothiazine 誘導體の研究. 第 1 報. Diphenyl Disulfide 及び Diphenyl Sulfide 誘導體より 2-Chlorophenothiazine の合成: その 1. 第 2 報. Diphenyl Sulfide 誘導體より 2-Chlorophenothiazine の合成, その 2, Smiles 轉位による Phenothiazine 合成. 恩田政行, 川西正純, 大西定夫, 富永武, 功刀吉晁, 笹本光雄, 鈴木眞言), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 5, 562—564, 564—566, 566—567 (японск.; рез. англ.)

I. Изучен синтез 2-хлорфенотиазина (I). 3,2 *г* ди-*о*-аминофенилдисульфида (II), т. пл. 92—93°; дихлоргидрат (IIa), т. пл. 215—217°, и 12,7 *г* *м*-хлоранилина при 180—190° дают **I** с выходом 15%, т. пл. 197—198°. 30 *г* ди-(2-нитро-4-хлорфенил)-дисульфида с выходом 99% превращают в 2-амино-4-хлортиофенолят цинка (III). 10 *г* **III** конденсируют с 2,5-дихлорнитробензолом (IV) и получают 4,4′-дихлор-2-амино-2′-нитродифенилсульфид, выход 72%, т. пл. 137—138°; ацетат, т. пл. 168—169°, дегалоидированный 4-хлор-2-амино-2′-нитродифенилсульфид с выходом 76%, т. пл. 114—116°; ацетат, т. пл. 180—181°.

II. Циклизация 4-хлор-2-ацетамино-2′-бромдифенилсульфида в **I** осуществляется легко (выход 33%), а 2,2′-диамино-4-хлордифенилсульфида — значительно труднее (выход 11%) и требует наличия избытка $C_6H_5NH_2$ и его хлоргидрата. 1 *г* 4-хлор-2-амино-2′-нитродифенилсульфида восстанавливают в диамин (выход 90%, т. пл. хлоргидрата 205—206° (разл.)); основание, т. пл. 86—87°. 5,4 *г* *о*-бром-тиофенола и 5,7 *г* **IV** при 50—60° дают 4-хлор-2-нитро-2′-бромдифенилсульфид, выход 85%, т. пл. 84—85° восстановленный в 2-амин, выход 91%, т. пл. 82—83°; ацетат, т. пл. 113—114°.

III. Перегруппировкой дифенилсульфидов по Смилсу получены фенотиазины. Из 3,23 *г* 2-нитро-2′-ацетамино-4′-хлордифенилсульфида получен **I**, выход 0,25 *г*; из 3,23 *г* 4-хлор-2-нитро-2′-ацетаминодифенилсульфида — 3-хлорфенотиазин, выход 0,19 *г*, т. пл. 196—198°, а из 4,4′-дихлор-2-нитро-2′-ацетаминодифенилсульфида — 3,7-дихлорфенотиазин, выход 0,62 *г*, т. пл. 207—209°.

Т. Краснова

54430. Тиадиазолы-1,2,4. VIII. Синтез 5-хлортиадиазолов-1,2,4 из перхлораметилмеркаптана и амидинов. Гёрделер, Грошопп, Зоммерлад (Über 1.2.4-Thiodiazole. VIII. Synthese von 5-Chlor-1.2.4-thiodiazolen aus Perchlormethylmercaptan und Amidinen. Goerdeler Joachim, Groschopp Heinz, Sommerlad Ursula), Chem. Ber. 1957, **90**, № 2, 182—187 (нем.)

Найдено, что алифатич. и ароматич. амидины общей ф-лы $RC(NH)NH_2$ (**Ia** $R = CH_3$, **б** $R = C_2H_5$, **в** $R = C_6H_5$, **г** $R = C_6H_5CH_2$) реагируют с перхлорметилмеркаптаном (Cl_3CSCl) в присутствии щелочи с образованием соответствующих 3-алкил (арил)-5-хлортиадиазолов-1,2,4 $RC{=}NSC(Cl){=}N$ (**IIa — г**), строение которых установлено превращением в описанные ранее 5-аминотиадиазолы. Показана высокая реакционноспособность атома Cl во **II** к р-циям замещения на нуклеофильные остатки с образованием соответствующих 5-окси- (**III**), 5-метокси- (**IV**), 5-этокси- (**V**), 5-меркапто- (**VI**) и 5-метиламино-3-замещ. тиадиазолов-1,2,4 (**VII**). Однако заместить Cl на CN не удалось. Полученные **III** и **VI** обладают кислыми свойствами (для **IIIб** и **VIa** pk_a 6,89 и 5,18 (25°) соответственно). К размешиваемой смеси 0,5 моля **Ia**·HCl и 0,45 моля Cl_3CSCl в 500 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют (< −8°, 7 час.) р-р 2,5 моля NaOH в 150 *мл* воды, отфильтровывают NaCl и из органич. слоя выделяют **IIa**, выход 60%, т. кип. 51°/21 *мм*, $n^{22,5}$ 1,52075, d_4^{20} 1,355. Аналогично из **Iб**·HCl получают **IIб**, выход 68%, т. кип. 60°/17 *мм*, $n^{24}D$ 1,5129, d_4^{20} 1,203. К смеси 0,01 моля **Iв**·HCl (гидрат), 0,01 моля Cl_3CSCl, немного додецилсульфата Na (эмульгатор) в 50 *мл* воды прибавляют по каплям (< 10°) р-р 0,04 моля NaOH в 50 *мл* воды и через 15 мин. отделяют **IIв**, выход 80% (неочищ.), т. кип. 115°/3 *мм*, 136°/12 *мм*, т. пл. 52° (из разб. сп.; 1 : 1). Аналогично из хлоргидрата **Iг** получают **IIг**, выход 45%, т. кип. 105—107°/1,5 *мм*, 122—123°/3 *мм*, т. пл. 3—4°, $n^{19}D$ 1,5904, d_4^{16} 1,305. 1 *г* **II** в 5—10 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при ~100° до прекращения выделения газа (~90 мин.), выливают в воду и **III** отфильтровывают или экстрагируют эфиром. Перечисляются **III**, выход в %, т. пл. в °С: **б**, 85; 89 (из лигр.-бзл.); **в**, 90, 204—206 (разл., из водн. сп.), **г**, 94, 106—107. 0,01 моля **II** в 50 *мл* CH_3OH или спирта обрабатывают CH_3ONa или C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na и 25 *мл* р-рителя), нагревают, через 15 мин. отфильтровывают NaCl; отгоняют р-ритель и эфиром извлекают **IV** или **V**. Перечисляются в-во, выход, т. кип./*мм*, $n^{20}D$, d_4^{16} **IVв**, 100, —, —, —, т. пл. 32,5° (из 50%-ного CH_3OH); **IVг**, ~100, 124—125/2, 1,5713, 1,213; **Vв**, ~100, 120—121/1,5, 1,5910, 1,206; **Vг**, 90, 118—120/1,5, 1,5584, 1,168. Из **IIa** и KCN в разб. спирте образуется **Va**, выход 36%, т. кип. 71°/19 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4898, d_4^{20} 1,1521. 5,4 *г* **IIa** или **IIб** в 8 *мл* спирта кипятят 1,5—2 часа с 3 *г* тиомочевины, прибавляют 50 *мл* воды и 5 *мл* 33%-ного KOH, нагревают (~100°, 3—5 мин.), фильтрат подкисляют конц. HCl и **VI** извлекают эфиром, выход 75%, т. пл. ~ 151° (разл.; из воды); выход **VIб** 72%, т. пл. ~149° (разл.). 0,02 моля **IIa** или **IIб** в 5 *мл* спирта смешивают при охлаждении с избытком спирт. р-ра CH_3NH_2 (~25 *мл*), через 2 часа упаривают и экстрагируют эфиром **VII**. Выход **VIIa** 97%, т. пл. 96° (из лигр.); **VIIб**, т. пл. 70°. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 41167. Б. Дубинин

54431. Химиотерапевтические средства. LXI. Действие соляной кислоты или уксусного ангидрида на 1-карбамоилтиосемикарбазид. Бан (化學療法劑の研究. 第 41 報. 1-Carbamylthiosemicarbazide に對する鹽酸及び無水酢の作用. 伴彰一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 10, 1044—1048 (японск.; рез. англ.)

Из 19 *г* $H_2NCONHNHCSNH_2$ (**I**) и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагреванием на открытом пламени после фильтрования получают 11 *г* 2-ацетамидо-5-метил-1,3,4-тиадиазола (**Ia**), т. пл. 289—290° (из воды); смесь 1,2 *г* $C_6H_5NHCONHNHCSNH_2$ (**Iб**) и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (нагревание 1 час) дает **I. 11** *г* **Ia** и 8 *мл* конц. HCl кипятят 1 час, выпаривают досуха в вакууме, растворяют в воде, нейтрализуют Na_2CO_3, получают 2-NH_2 аналог **Ia** (**II**), т. пл. 235° (из CH_3OH); HCl-соль, т. пл. 107—109°; пикрат, т. пл. 233°. Из 0,5 *г* **II** и 2 *мл* C_6H_5NC (кипячение 1 мин.) получают 1(5-метил-1,3,4-тиадиазолил-2)-3-фенилтиомочевину, т. пл. 250—252° (разл., из CH_3COOH). 0,2 *г* **II** встряхивают с 1 *мл* C_6H_5NCS, добавляют безводн. диоксан, получают 1-(5-метил-1,3,4-тиодиазолил-2)-3-фенилмочевину, т. пл. 310° (разл., из сп.). **II** и C_6H_5CHO не взаимодействуют. 1,2 *г* **II** и 2,5 *г* $BrCH_2COC_6H_4NO_2$-*n* в 20 *мл* спирта (нагревание 5 мин.) дают 2-метил-6-(*n*-нитрофенил)-имидазо-[2,1-*в*]-1,3,4-тиадиазол, выход 3,7 *г*, т. пл. 241—242° (из диоксана). Аналогично из 1 *г* **II** и 1,1 *г* $BrCH_2COC_6H_5$ получают 2-метил-6-фенилимидазо-[2,1-*в*]-1,3,4-тиадиазол, т. пл. 137—139°. **I** или **Ia**, при нагревании с конц. HCl дают небольшое кол-во продукта, т. пл. 177°, полученного ранее (Janniah, Guha, Chem. Abstrs, 1933, **27**, 3711), но изомерный продукт с т. пл. 235° не мог быть получен. Сообщение LX см. РЖХим, 1957, 26880.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11630. K. Kitsuta

54432. Полиметиновые красители из гетероциклических производных пировиноградной кислоты. II. Красители на основе гетероциклических замещенных оксима пировиноградной кислоты. Франке (Polymethinfarbstoffe aus heterocyclischen Brenztraubensäure-Derivaten (II); Farbstoffe aus heterocyclisch substituierten Brenztraubensäure-oximen. Franke Werner), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2727—2733 (нем.)

Гетероциклические замещ. оксима пировиноградной к-ты $RCH_2C(=NOH)COOH$ (**Ia — e**) конденсируются с анилами 2-метен-ω-альдегидов некоторых гетероциклов $X=CHCH=NC_6H_5$ (**IIa — в**) в среде $(CH_3CO)_2O$ (**III**) в присутствии пиридина (**IV**) (или 2,4-лутидина (**IVa**)) в соответствующие цианиновые красители $RC(CN)=CHCH=X$ (**Va — e/a — в**), где значения R: **a** бензтиазолил-2; **б** 5,6-диметилбензтиазолил-2; **в** 5-метокси-6-метилбензитиазолил-2; **г** β-нафтотиазолил-2; **д** хинолил-2, **е** хинолил-4; значения X: **a** 3-этил-2,3-дигидробензселеназолиден-2; **б** 3-этил-4,5-дифенил-2,3-дигидротиазолиден-2; **в** 3-этил-2,3-дигидробензтиазолиден-2; числитель индекса **V** соответствует **I**, знаменатель — **II**. Полученные **V** являются сенсибилизаторами Ag-фотоэмульсий. Приведен график зависимости данных УФ-спектра от природы гетероциклов, входящих в состав **V**. 2,95 *г* **Ia**, 4,1 *г* **IIa**, 50 *мл* **III** и 20 *мл* **IV** кипятят 5 мин. и водой выделяют **Va/a**, выход 45% т. пл. 203—207° (из CH_3OH). 660 *мг* **Iб**, 820 *мг* **IIa**, 12 *мл* **III** и 8 *мл* **IV** нагревают (125°, 10 мин.) и аналогично **Va/a** выделяют **Vб/a**, выход 56%, т. пл. 234—236°. 700 *мг* **Iв**, 800 *мг* **IIa**, по 10 *мл* **III** и **IV** кипятят 15 мин., **Vв/a** выделяют водой, очищают хроматографией в ацетоне на Al_2O_3, выход 22%, т. пл. 288—290° (из CH_3OH). 715 *мг* **Iг**, 820 *мг* **IIa** и по 10 *мл* **III** и **IV** обрабатывают как при **Va/a**, выход **Vг/a** 59%, т. пл. 207—209°. 290 *мг* **Iд**, 410 *мг* **IIa**, 6 *мл* **III** и 15 *мл* **IV** кипятят ~20 мин. и аналогично **Va/a** выделяют **Vд/a**, выход 40%, т. пл. 190—192° (из CH_3OH), с 2 *экв* диэтилсульфата (**VI**) получают четвертичную соль, т. пл. 283—285°. 290 *мг* **Ie**, 410 *мг* **IIa**, 5 *мл* **III** и 20 *мл* **IV** кипятят ~20 мин., добавляют воду до начала выпадения осадка, через 5 час. отделяют **Ve/a**, выход 32%, т. пл. 196—198° (из CH_3OH), четвертичная соль с **VI**, т. пл. 300° (разл.). Из 295 *мг* **Ia**, 480 *мг* **IIб** и по 10 *мл* **III** и **IV** аналогично **Va/a** получают **Va/б**, выход 55%, т. пл. 260—263°. Аналогично из 330 *мг* **Iб**, 480 *мг* **IIб**, 10 *мл* **III** и 6 *мл* **IV** получают **Vб/б**, выход 30%, т. пл. 277—280°; из 350 *мг* **Iв** и 480 *мг* **IIб** — **Vв/б**, выход 28%; из 360 *мг* **Iг** и 480 *мг* **IIб** — **Vг/б**, выход 38%, т. пл. 237—239°. 290 *мг* **Iд**, 480 *мг* **IIб**, 3 *мл* **III** и 20 *мл* **IVa** кипятят ~15 мин., добавляют 150 *мл* воды и при ~0° получают **Vд/б**, выход ~40%, т. пл. 202—205° (из CH_3OH). 285 *мг* **Ie**, 475 *мг* **IIб**, 5 *мл* **III** и 20 *мл* **IVa** кипятят ~15 мин., после обработки, аналогичной **Vв/a**, получают **Ve/б**, выход 30%, т. пл. 212—214°. 4,72 *г* **Ia**, 5,6 *г* **IIв** и 100 *мл* **III** кипятят 6 мин., выход **Va/в** 57%, т. пл. 209—211° (из CH_3OH). Из 0,0025 моля **Iб** и **IIв** по-предыдущему получают **Vб/в**, выход 35%, т. пл. 232—234°. 700 *мг* **Iв**, 800 *мг* **IIв** и по 15 *мл* **III** и **IV** кипятят 10 мин., выход **Vв/в** 27%, т. пл. 253—255°. Аналогично из 360 *мг* **Iг** и 350 *мг* **IIв** получают **Vг/в**, выход 53%, т. пл. 187—189°. 290 *мл* **Iд**, 350 *мг* **IIв**, 5 *мл* **III** и 17 *мл* **IVa** кипятят ~15 мин., смесь выливают в воду и далее очищают как **Vв/a**, т. пл. **Vд/в** 174—176°. 285 *мг* **Ie**, 350 *мг* **IIв**, 6 *мл* **III** и 15 *мг* **IVa** кипятят~ 10 мин., через 5 час. **Ve/в** осаждают водой, т. пл. 188—191° (из CH_3OH). Сообщение **I** см. РЖХим, 1957, 23062.

С. Гурвич

54433. Новая реакция циклизации, катализируемая основаниями. Брадшер, Уэбстер (A new base-catalyzed cyclization reaction. Bradsher C. K., Webster Sidney A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 393—395 (англ.)

При взаимодействии *о*-бензилбензойной к-ты (**I**) с избытком C_6H_5Li (**II**) вместо ожидаемого *о*-бензилбензофенона (**III**) получен с выходом 70% 9-фенилантрацен (**IV**). Р-ция не проходит через стадию **III**, ввиду отсутствия в реакционной смеси третичного спирта, а является циклизацией, катализуемой **II**. Видимо промежуточно образуется *о*-$[(LiO)_2C(C_6H_5)]$-$C_6H_4CH^{-}(C_6H_5)Li^{+}$, циклизующийся в Li-алкоголят 9-окси-9-фенил-5а, 9-дигидроантрацена и последующим отщеплением LiOH. С *м*-(**V**) и *n*-толиллитием (**VI**) выходы соответствующих 9 замещ. антраценов (**VII**, **VIII**) составляют 30 и 17%. При взаимодействии *о*-$RC_6H_4CH(C_6H_5)_2$ (**IX**) (R = COOH) с **I** циклизации не происходит из-за пространственных затруднений. К р-ру **II** (из 31,4 *г* C_6H_5Br) в 350 *мл* эфира прибавляют постепенно 5 *г* **I**, перемешивают 24 часа, через 5 дней разлагают ледяной водой и упаренную эфирную вытяжку хроматографируют на Al_2O_3 в C_6H_6, вымывая смесью C_6H_6 и спирта (1 : 1), выделены **IV** т. пл. 149—151° и 0,4 *г* **III**, т. пл. 50°; в одном опыте из эфирного слоя выделен *о*-бензилтрифенилкарбинол (выход 4%, т. пл. 133°), циклизованный в 9,9-дифенил-9,10-гидроантрацен, т. пл. 194—195°. Аналогично **IV** получены **VII**, т. пл. 94—96°, и **VIII**, т. пл. 142—145°. Сходным образом из **IX** (R = COOH) и **II** синтезированы **IX** $[R = C(C_6H_5)_2OH]$, выход 62%, т. пл. 219,5—222,5°, и **IX** ($R = COC_6H_5$), выход 29%, т. пл. 84—86°. Приведены УФ-спектры **VIII** и **IX** $[R = C(C_6H_5)_2OH]$.

Ф. Величко

54434. Изучение ртутноорганических производных. XVII. Меркурирование фенетилового спирта, фенилпропилового спирта и N-бензилацетамида. Укаи, Ямамото, Йоцудзука, Итимура (有機水銀化合物の研究. 第 17 報. フエネチルアルコール, フエニルプロピルアルコール及び N-ベンチルアセトアマイドの水銀化について. 鵜飼貞二, 山本譲, 四塚勝, 市村藤雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 6, 657—660 (японск.; рез. англ.)

В смеси хлормеркурпроизводных (ХМП), образующихся при меркурировании фенетилового (**I**), γ-фенилпропилового (**II**) спиртов и N-бензилацетамида

(**III**) кол-во орто-изомера уменьшается с удлинением боковой цепи вследствие пространственных затруднений. Кроме нормальных продуктов из **I—III** образуются также полимеркурированные соединения. Ниже приведены для **I—III**, т. пл. в °С *о*-, *м*-, *n*-ХМП: **I**, 110—111, —, 231—233; **II**, —, 83,5—85, 213,5—215; **III**, 183—183,5, —, 249—251,5. Строение ХМП **I** и **II** доказано превращением в соответствующие йодбензойные к-ты. ХМП **III** превращены в *о*-(**IV**) и *n*-$JC_6H_4CH_2NHCOCH_3$, т. пл. 134—135 и 127°. **IV** получен также из *о*-$JC_6H_4CH_2OH$ через *о*-$JC_6H_4CH_2J$ (т. пл. 73°). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 947. Ф. Величко

54435. Нитрозамещение ароматической меркургруппы. Синтез *о*-динитробензола. Огата, Цутида (The n tro substitution for the aromatic mercuric group. The preparation of *o*-dinitrobenzene. Ogata Yoshiro, Tsuchida Masaru), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 10, 1065—1066 (англ.)

В развитие предыдущих исследований (РЖХим, 1957, 19010) установлено, что хлористая *о*-нитрофенилртуть (**I**) под действием HNO_3 (*d* 1,386; 95°, 10 мин.) количественно превращается в *о*-динитробензол (**II**). При нитровании $C_6H_5NO_2$ (**III**) в присутствии эквимолярного кол-ва HgO (95°, 10 час.) получено 26,1% **II** и 23,7% *м*-динитробензола (**IV**). Нитрование **III** в отсутствие Hg-солей требует более жестких условий, причем образуется 67% **IV** и только 2,8% **II**. Авторы полагают, что образование **II** из **I** происходит путем прямого замещения ClHg-группы на NO_2-группу, а не через промежуточное образование **III** с последующим нитрованием его. Попытки аналогично получить нитропроизводные с анормальной ориентацией из **IV**, 9-флуоренона, α-нитронафталина, α-нафталинсульфокислоты, бензолсульфокислоты, бензофенона, дифенилсульфона, пиридина, бензойной к-ты, ее метилового эфира и *n*-хлорнитробензола не удались. Ф. Величко

54436. Изучение меркурирования нитродиоксибензолов. Оно (ジハイドロオキシベンゼン類のニトロ誘導體の水銀化反應に關する研究. 大野武男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 726—728 (японск.; рез. англ.)

Меркурирование моно- и динитропроизводных гидрохинона (**I**) и пирокатехина (**II**) $Hg(OCOCH_3)_2$ (**III**) или HgO невозможно из-за восстановительного действия **I — II**. С другой стороны, 4-нитрорезорцин (**IV**) меркурируется **III** и HgO при pH 3—7, лучше всего

VIIа R = HgOH
VIIб R = H

при pH 3—7, лучше всего при pH 5,2 и соотношении реагентов 1 : 2 с образованием 6-оксимеркур-**IV** (**V**); с HgO выход **V** значительно ниже. **V** образует внутрикомплексные соли. Меркурирование при ~20° 2,4-динитрорезорцина (**VI**) при pH 2,5—3,5 приводит к 6-оксимеркур-**VI**. При нагревании (1 час, 100°) и pH 4,6—6 **VI** с **III** дает в-во (**VIIа**), при pH 7 образуется (**VIIб**). Ф. Величко

54437. Меркурирование нитронафтолов. Оно (ニトロナフトール類の水銀化反應に關する研究. 大野武男, 藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 722—725 (японск.; рез. англ.)

2-(**I**) и 4-нитронафтол-1 (**II**), 2,4-динитронафтол-1 (**III**) и 1-нитронафтол-2 (**IV**) изменяют окраску постепенно в интервалах pH соответственно 2—6, 4,5—7,5, 2—6, 5,5—7,5, что свидетельствует о сосуществовании псевдо- и ациформ в широком интервале pH. **I** и **II** меркурируются $Hg(OCOCH_3)_2$ или HgO при pH 3—10, давая 4- и 2-меркурпроизводные (4-МП и 2-МП). Из **III** при pH 3—6 образуется 8-МП. Меркурирование (М) **IV** при pH 4—7 приводит к смеси 3,6-димеркурпроизводного, 3-МП и 6-МП. Сделан вывод, что при М псевдоформы Hg вступает в орто- или пара-положение к OH-группе. М в ядро ациформы затруднено. При этом ацетоксимеркургруппа неустойчива и уже при перекристаллизации переходит в HgOH-группу с последующей ее ангидридизацией. При М **III**, по-видимому, промежуточно образуется 1-$CH_3COOHgO$-2,4-$(NO_2)_2$-$C_{10}H_5$, превращающееся в результате миграции ацетоксимеркургруппы в 8-МП. Ниже приведены для **I—IV** оптимальное pH при М, выход МП в *г* из 1,9 *г* **I**, **II**, **IV** или из 2,4 *г* **III**; **I** 4,0, 4,2; **II**, 6,2, 3,9; **III**, 4,2, 1,4; **IV**, 5,4, 3,9. Для всех МП приведены R_f при хроматографии на бумаге. Ф. Величко

54438. Взаимодействие треххлористого бора с ненасыщенными спиртами и эфирами. Джеррард, Лапперт, Силвер (The interaction of boron trichloride with unsaturated alcohols and ethers. Gerrard W., Lappert M. F., Silver H. B.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3285—3288 (англ.)

BCl_3 (**I**) реагирует с непредельными спиртами, образуя соответствующие ортобораты. Получены $(CH_2{=}CHCH_2O)_3B$ (**II**), $[CH_2{=}C(CH_3)CH_2O]_3B$ (**III**) и $(CH{\equiv}CCH_2O)_3B$ (**IV**). При взаимодействии **I** с 1 и 2 *экв* $CH_2{=}CHCH_2OH$ (**V**) и $CH_2{=}C(CH_3)CH_2OH$ (**VI**), а также при действии **I** на **II** и **III** образуются соответствующие неустойчивые $ROBCl_2$ и $(RO)_2BCl$, выделенные в виде их комплексов с пиридином (**VII**). Борат **II** не реагирует при 20° с HCl, но взаимодействует с HBr и HJ, образуя как продукты деалкилирования, так и $(BrCH_2CH_2CH_2O)_3B$ (**VIII**) и соответственно $(JCH_2CH_2CH_2O)_3B$ (**IX**). 0,3 н. р-р Br_2 не реагирует со **II**; при действии более конц. р-ра Br_2 образуется $(BrCH_2CHBrCH_2O)_3B$ (**X**). Показано также, что непредельные простые эфиры расщепляются при действии **I**. 1 *экв* **I** прибавлен при —80° к р-ру 3 *экв* **VI** в *н*-C_5H_{12}. Получено 93% **III**, т. кип. 118/19 *мм*, т. пл. 29,5—30°. Аналогично синтезированы **IV** (выход 94%, т. кип. 99°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540, d_4^{10} 1,040) и **II** (выход 85%, т. кип. 76°/15 *мм*, $n^{21}D$ 1,4275, d_4^{20} 0,926). Эквимолярные кол-ва **V** и **I** смешаны при —80° в пентановом р-ре. Смесь нагрета до 20°; выделено 85% $CH_2{=}CHCH_2Cl$. Остаток содержит 100% B_2O_3. При —80° смешаны 1 *экв* **II**, 2 *экв* **I** и 6 *экв* *н*-C_5H_{12}. После добавления к смеси 3 *экв* **VII** получено 94% ($CH_2{=}CHCH_2OBCl_2 \cdot C_5H_5N$, т. пл. 61°; в результате обработки указанной выше смеси 6 *экв* **VII** получено 95% ($CH_2{=}CHCH_2OBCl_2 \cdot 2C_5H_5N$. В р-цию взято 2 *экв* **II**, 1 *экв* **I** и 6 *экв* **VII**. Выход $(CH_2{=}CHCH_2O)_2BCl \cdot 2C_5H_5N$ 80%. Аналогично из 1 *экв* **III**, 2 *экв* **I** и 6 *экв* **VII** получено 80% $CH_2{=}C(CH_3)CH_2OBCl_2 \cdot 2C_5H_5N$, а из 2 *экв* **III**, 1 *экв* **I** и 3 *экв* **VII** 95% $[CH_2{=}C(CH_3)CH_2O]_2BCl \cdot C_5H_5N$. Через 4,78 *г* **II** (20°, 8 час.) пропускался HBr-газ. Получено 3,61 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$, т. кип. 66°, 0,18 *г* $BrCH_2BrCHCH_3$, т. кип. 60°/16 *мм*, 0,73 *г* H_3BO_3 и 6,15 *г* **VIII**, т. кип. 112°/0,01 *мм*. В результате обработки 3,57 *г* **II** HBr-газом получено 2,5 *г* $CH_2{=}CHCH_2J$, $n^{18}D$ 1,5094, 0,18 *г* H_3BO_3, 1,2 *г* **II** и 2,1 *г* **IX**. К 2,56 *г* **II** в 25 *мл* CCl_4 добавлено при 5° 6,75 *г* Br_2. Выход **X** 95%, т. пл. —16°. 5,02 *г* $(CH_2{=}CHCH_2)_2O$ добавлены при —80° к 4 *г* **I**. Из продуктов р-ции выделено 84% **XI**, т. кип. 46°; остаток содержит 93% B_2O_3. В тех же условиях из 5,28 *г* $(CH_2{=}CHCH_2)O(CH_2{=}C(CH_3)CH_2)$ и 2,76 *г* **I** получено 96% **II**, т. пл. 58—65°/9 *мм*, и 100% B_2O_3. В. В.

54439. Синтез алкилгалоидоборанов. Булс, Дейвис, Томас (The synthesis of alkylhaloboranes. Buls V. W., Davis O. L., Thomas R. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 337—339 (англ.)

Нагреванием под давлением BCl_3 с $(C_2H_5)_3B$ (**I**) или с $(C_4H_9)_3B$ (**II**) получены $(C_2H_5)_2BCl$ (**III**) и $C_2H_5BCl_2$ (**IV**), $(C_4H_9)_2BCl$ (**V**) и $C_4H_9BCl_2$ (**VI**). Аналогично,

действием BF_3 на **II** получены $(C_4H_9)_2BF$ (**VII**) и $C_4H_9BF_2$ (**VIII**). Скорость обратимой р-ции $R_3B + BX_3 \rightleftarrows R_2BX + RBX_2$ зависит от природы заместителей. Попытки выделения в-в, содержащих Cl и F, связанных с B, не дали положительных результатов. При добавлении *изо*-C_3H_7OH (**IX**) к эквимолярной смеси **VI** и **VIII**, наряду с $C_4H_9B(OC_3H_7)_2$ (**X**), образуется $C_4H_9BF(OC_3H_7)$ (**XI**), что доказывает существование равновесия **VI** + **VIII** $\rightleftarrows$ $2C_4H_9B(F)Cl$. Аналогичные результаты получены при действии циклогексанола (**XII**) на смесь **VI** и **VIII**. К 0,65 моля **II**, охлажд. до 0°, в автоклаве прибавляют 0,6 моля BCl_3, нагревают 20 час. при 200°, охлаждают, вводят N_2 до давления 14 *ат* и выделяют 0,51 моля **VI**, т. кип. 4°/10 *мм*, и 0,59 моля **V**, т. кип. 54°/10 *мм*. Нагреванием (4 часа, 200°) 0,64 моля **I** с 1,28 моля BCl_3 получено 0,56 моля **III**, т. кип. 25°/100 *мм*, и 0,54 моля **IV**, т. кип. 1°/100 *мм*. При р-ции (20 час., 200°) 0,18 моля **II** с 0,088 моля BF_3 выделено 0,042 моля **VII**, т. кип. —5°/100 *мм*, и 0,09 моля **VIII**, т. кип. 35°. При отношении **II** к BF_3 = 1 : 2 образуется лишь **VIII**. К смеси 0,25 моля **VIII** и 0,25 моля **VI** прибавляют при —40° за 30 мин. 0,5 моля **IX**; выделен **XI**, выход 34%, т. кип. 60°/100 *мм*, и **X**, выход 27%, т. кип. 105°/100 *мм*. К смеси 0,14 моля **VI** и 0,15 моля **VIII** приливают при —80° 0,35 моля **XII**, затем при ∼20° прибавляют 2 *г* $CaCO_3$ и перемешивают 2 часа; получен $C_4H_9BF(OC_6H_{11})$-(**XIII**), выход 21%, т. кип. 60—65°/10 *мм*, и $C_4H_9B(OC_6H_{11})_2$ (**XIV**), выход 50%, т. кип. 156—160°/1 *мм*. Из **XIII** при перегонке частично образуется **XIV** и **VIII**; диспропорционирование катализируется к-тами. Полученные в-ва, за исключением **VIII**, самовоспламеняются. П. Аронович

54440. Борорганические соединения. Сообщение 12. Синтез арилбордихлоридов. Михайлов Б. М., Кострома Т. В., Изв. АН СССР, Отд. хим., 1956, № 9, 1144—1146

При действии 1 *экв* PCl_5 (**I**) на *n*-$ClC_6H_4B(OC_4H_9$-*изо*$)_2$ (**II**) и на α-$C_{10}H_7B(OC_4H_9$-*изо*$)_2$ (**III**) получены эфиры соответствующих арилхлорборных к-т: *n*-$ClC_6H_4B(Cl)$-$(OC_4H_9$-*изо*$)$ (**IV**) и α-$C_{10}H_7B(Cl)(OC_4H_9$-*изо*$)$ (**V**). Найдено также, что при проведении р-ции между $C_6H_5B(OC_4H_9$-*изо*$)_2$ (**VI**), *o*-$CH_3C_6H_4B(OC_4H_9$-*изо*$)_2$ (**VII**) и **II** и 2 *экв* **I** конечными продуктами являются соответственно $C_6H_5BCl_2$ (**VIII**), *o*-$CH_3C_6H_4BCl_2$ (**IX**) и *n*-$ClC_6H_4BCl_2$ (**X**). 0,1 моля **II** обработаны при встряхивании при 60—70° 0,1 моля **I**. По окончании р-ции в вакууме отогнано 9 *г* *изо*-C_4H_9Cl (**XI**), 11,2 *г* $POCl_3$ (**XII**) и 80,5% **IV**, т. кип. 121—123°/8 *мм*, d_4^{20} 1,125. Аналогично из 0,2 моля **III** и 0,2 моля **I** получено 76% **V**, т. кип. 167—169°/9 *мм*, d_4^{20} 1,091. К 0,2 моля **VI** прибавлено при 70—80° 0,2 моля **I**; затем при одновременной отгонке в вакууме **XI** и **XII** при 105—110° в течение 3,5 часа к смеси добавлено еще 0,2 моля **I**. После фракционирования продуктов р-ции в вакууме выделено 60% **VIII**, т. кип. 73—75°/28 *мм*. В опыте получено 97% **XI** и 88,8% **XII**. В тех же условиях из 0,2 моля **VII** и 0,4 моля **I** получено 60,3% **IX**, т. кип. 96—97°/28 *мм*, а из 0,2 моля **II** и 0,4 моля **I** получено 62% **X**, т. кип. 106—107°/24 *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15195 В. Вавер

54441. Новые борорганические соединения. Крюэрке (Neue Organo-borverbindungen. **Krüerke Ulrich**), Z. Naturforsch., 1956, **11в**, № 9-10, 606-607 (нем.)

При взаимодействии BF_3 с 4 *экв* $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ получен $[B(C{\equiv}CC_6H_5)_4]_2Mg$ (**I**). Выход **I** 60%, кристаллизуется из воды в виде гексагидрата. Гексагидрат **I** мало растворим в холодной воде и тетрагидрофуране (**II**); при нагревании в вакууме разлагается, отщепляя воду и $C_6H_5C{\equiv}CH$. Из водн. р-ра **I** ионом NH_4 количественно осаждается $[B(C{\equiv}CC_6H_5)]_4NH_4$ (**III**). Соль **III** хорошо растворима во **II**; при нормальном давлении разлагается при 160—225°. В. Вавер

54442. О взаимодействии тетрафенилбормеди с оксосоединениями. Сазонова В. А., Назарова И. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3440—3445

Исследована р-ция пиридината $CuB(C_6H_5)_4$ (**I**) с α,β-ненасыщ. оксосоединениями, причем происходит присоединение C_6H_5-радикала в положении 4 и образуются насыщ. оксосоединения. Из **I** и α-этилиденацетоуксусного эфира (**II**) получают α-фенэтилацетоуксусный эфир (**III**), из α-бензальацетоуксусного эфира (**IV**) — бензгидрилацетоуксусный эфир (**V**), из бензальбензоилуксусного эфира (**VI**) — бензгидрилбензоилуксусный эфир (**VII**), из бензальацетилацетона (**VIII**) — α-бензгидрил-α-ацетилацетон (**IX**), из дибензальацетона (**X**) — α-бензгидрил-α'-бензальацетон (**XI**), из бензальацетофенона (**XII**) — β,β-дифенилпропиофенон (**XIII**). При р-ции C_6H_5CHO с **I** выделяют только дифенил. **I** не дает продуктов присоединения с бензофеноном, дибензоилэтиленом и бензальацетомезитиленом. Предложен радикальный механизм р-ции, на что указывает также выделение Cu и **V** при р-ции **I** и **IV** в среде толуола без проведения гидролиза и отсутствие в этом случае енолята Cu. При р-ции **I** с **IV** в среде CCl_4 не образуется **V**, а за счет р-ции с р-рителем образуется $(C_6H_5)_3B$ и $C_6H_5CCl_3$ (выделен в виде C_6H_5COOH). К 2,25 *г* **IV** в 20—25 *мл* толуола при перемешивании и нагревании до 75—80° постепенно прибавляют 5 *г* **I**. Фильтруют, обрабатывают 10%-ной CH_3COOH, водой и 10%-ной щелочью. После отгонки толуола выделяют **V**, выход 70%. Из 2,03 *г* **VIII** и 5 *г* **I** получают **IX**, выход 61%. Из 1,63 *г* **VI** и 2,75 *г* **I** получают **VII**, выход 98%. Из 17,2 *г* **II** и 19,15 *г* **I** получают **III**, выход 107% (следовательно **I** отдает более чем один C_6H_5-остаток). Из 2,25 *г* **XII** и 5 *г* **I** получают **XIII**, выход 29%. Из 0,68 *г* **X** и 1 *г* **I** (160°) получают **XI**, выход 42%. С. Иоффе

54443. Продукты конденсации метилхлорсиланов с диоксибензолами. Яковик (Kondensationsprodukte der Methylchlorsilane mit Dioxybenzolen. **Jaćović Mihailo**), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956 (1957), **288**, № 5—6, 324—332 (нем.)

В продолжение работ (РЖХим, 1956, 39608; 1957, 23080) изучено взаимодействие $(CH_3)_3SiCl$ (**I**), $(CH_3)_2SiCl_2$ (**II**) и CH_3SiCl_3 (**III**) с диоксибензолами (**IV**) — пирокатехином (**IVа**), резорцином (**IVб**) и гидрохиноном (**IVв**). **I** образует с **IV** ожидаемые моно- или диэфиры. К 0,1 моля **IV** в 50 *мл* эфира добавляют за 1 час р-р 0,1 моля **I** в 20 *мл* эфира, смесь кипятят 3 часа $(CH_3)_3SiOC_6H_4OH$, т. кип. 226° (из **IVа**), 244° (из **IVб**) и 249° (из **IVв**). При соотношении **I** : **IV** = 3 : 1 образуются $(CH_3)_3SiOC_6H_4OSi(CH_3)_3$, т. кип. 220° (из **IVа**), 239° (из **IVб**) и 252° (из **IVв**). Моно- и диэфиры гидролизуются водой, разб. к-тами и щелочами с образованием $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ и **IV**. При взаимодействии **II** с **IVа** независимо от соотношения (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3) образуется циклич. $C_6H_4O_2Si(CH_3)_2$, т. кип. 108°/15 *мм*. Из **IVб-в** и **II** получены разные продукты в зависимости от условий р-ции. Из разб. р-ров (смесь 0,2 моля **IVб-в**, 0,1 моля **II** и 500 *мл* эфира кипятят 3 часа) выделено масло с мол. в. 670—690, состава $[(CH_3)_2SiOC_6H_4O-]_4$; из конц. р-ров (50 *мл* эф.) получается масло с мол. в. ∼ 2500. При кипячении 4 часа р-ра 0,1 моля **IVа** и 0,1 моля **III** в 100 *мл* эфира с активным углем образуется стеклообразная смола состава $C_6H_4O_2Si(CH_3)OC_6H_4O(CH_3)SiO_2C_6H_4$. Из продуктов р-ции 0,15 моля **IVб-в** с 0,05 моля **III** в аналогичных условиях получена смола более сложного состава, плохо растворимая в органич. р-рителях. Г. Моцарев

54444. Реакция трифенилгермана с некоторыми металлорганическими соединениями. Новый метод синтеза трифенилгермиллития. Гилман, Героу (The reactions of triphenylgermane with some organometallic compounds. A new method for the prepara-

tion of triphenylgermyllithium. Gilman Henry, Gerow Clare W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5435—5438 (англ.)

$(C_6H_5)_3GeH$ (I) реагирует с Li-органич. соединениями, образуя $(C_6H_5)_3GeLi$ (II) и небольшое кол-во $(C_6H_5)_4Ge$ (III), что подтверждает наличие у Ge значительно более высокой электроотрицательности по сравнению с Si. К эфир.-р-ру **I** прибавляют по каплям эквимолярное кол-во C_6H_6Li и после карбоксилирования выделяют $(C_6H_5)_3GeCOOH$ (IV), выход 83%, т. пл. 186° (разл.). Побочно образуется **III**, т. пл. 229—232°. В тех же условиях с *н*-C_4H_9Li выход **IV** колич. Из CH_3Li и **I** (20°, 3 дня) образуется $((C_6H_5)_3Ge)_2$ (V), выход 10,3%, т. пл. > 338—341°. Из эфирного слоя, промытого 5%-ной NaOH, выделено еще 12% гексафенилдигермоксана, т. пл. 183—184°. При ведении р-ции в кипящем эфире (24 часа) с последующим карбоксилированием образуется **IV** с выходом 77% и трифенилметилгерман, выход 16,5%, т. пл. 68,5—69,5°. Взаимодействием **I** с **II** получают **V** с выходами 1,3 и 11,5% в зависимости от того, проводят ли р-цию в диметиловом эфире этиленгликоля (VI) без нагревания, или кипятят смесь реагентов в эфире в течение 24—40 час. Синтез $(C_6H_5)_3GeMgBr$ взаимодействием C_6H_5MgBr или $CH_2 = CHCH_2MgBr$ с **I** не удался. Ф. В.

54445. Синтез непредельных германийорганических соединений. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Долгий И. Е., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 9, 1146—1148

Описано получение $RGeCl_3$, где $R = CH_2{=}CHCH_2$ (I), $CH_2{=}C(CH_3)CH_2$ (II) и $CH_2{=}CH$ (III). **I** и **II** получают непосредственным взаимодействием хлористых алкенилов с Ge. **III** получают дегидрохлорированием $ClCH_2CH_2GeCl_3$ (IV). При действии на **I** и **II** CH_3MgBr получают $RGe(CH_3)_3$, где $R = CH_2 = CHCH_2$ (V) и $CH_2{=}C(CH_3)CH_2$ (VI), а при действии C_2H_5MgBr на **I** образуется $CH_2{=}CHCH_2Ge(C_2H_5)_3$ (VII). Из CH_3GeCl_3 и $(CH_3)_2GeCl_2$ при действии $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ получают соответственно $(CH_2{=}CHCH_2)_3GeCH_3$ (VIII) и $(CH_2{=}CHCH_2)_2Ge(CH_3)_2$ (IX). При хлорировании $C_2H_5GeCl_3$ с помощью SO_2Cl_2 получают **IV** и $Cl_3GeCHClCH_3$ (X) в отношении 9 : 1. Через стеклянную трубку, содержащую смесь 25 *г* Ge и 10 *г* медных опилок, при 340° пропускают 300 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$ со скоростью 60 капель в минуту. При перегонке конденсата получают 85 *г* **I**, т. кип. 153,8°/743,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4928, d_4^{20} 1,5274. В аналогичных условиях получают 35 *г* **II**, т. кип. 42°/7 *мм*. При пропускании CH_3Cl при 550° со скоростью 60 пузырьков в минуту получают конденсат, содержащий ~ 35% CH_3GeCl_3 и ~ 26% $(CH_3)_2GeCl_2$, в случае C_2H_5Cl ~ 65% $C_2H_5GeCl_3$. Из CH_3MgCl (из 22 *г* Mg в 400 *мл* эф.) и 61 *г* **I** после кипячения 10 час. получают **V**, выход 68,1%, т. кип. 101°/764 *мм*, $n^{20}D$ 1,4333, d_4^{20} 0,9952. Из 35 *г* **II** и CH_3MgCl (18,5 *г* Mg в 300 *мл* эфира) получают **VI** с выходом 42,5%, т. кип. 121°/733 *мм*, $n^{20}D$ 1,4416, d_4^{20} 0,9908. При действии на 23 *г* **I** C_2H_5MgBr (из 36 *г* C_2H_5Br, 9 *г* Mg в 200 *мл* эф.) получают **VII**, выход 52,3%, т. кип. 180°/732 *мм*, 50°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4594, d_4^{20} 1,0004. Из 31 *г* $(CH_3)_2GeCl_2$ и C_3H_5MgBr (24 *г* C_3H_5Br, 6 *г* Mg в 400 *мл* эф.) получают **IX**, выход 42%, т. кип. 146°/737 *мм*, $n^{20}D$ 1,4645, d_4^{20} 1,0337. Из 35 *г* CH_3GeCl_3 и C_3H_5MgBr (из 25 *г* Mg и 95 *г* C_3H_5Br) выделяют **VIII**, выход 45%, т. кип. 190,5°/747 *мм*, $n^{20}D$ 1,4867, d_4^{20} 1,0222. К смеси 100 *г* $C_2H_5GeCl_3$ и 80 *мл* SO_2Cl_2 добавляют 0,7 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$, нагревают 2 часа, добавляют еще 0,3 *г* перекиси и нагревают 1 час. Выход **IV** 38%, т. кип. 188°/746,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5094, d_4^{20} 1,7587, выход **X** 4%, т. кип. 167°/746,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4948, d_4^{20} 1,6975. При перегонке смеси 49 *г* **IV** и 31 *г* хинолина при 200° и последующей разгонке получают **III**, выход 26,6%, т. кип. 127,5°/745,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4816, d_4^{20} 1,6520. Из 20 *г* $(CH_3)_3SnBr$ и C_3H_5MgBr (12 *г* C_3H_5Br и 4 *г* Mg в 100 *мл* эф.) получают $CH_2 = CHCH_2Sn(CH_3)_3$, выход 47,6%, т. кип. 125°/642 *мм*, $n^{20}D$ 1,4734, d_4^{20} 1,2549. С. Иоффе

54446. Дизамещенные окиси фосфинов. III. Присоединение к α,β-ненасыщенным нитрилам и карбонильным соединениям. Миллер, Брэдли, Гамильтон (Disubstituted phosphine oxides. III. Addition to α,β-unsaturated nitriles and carbonyl compounds. Miller Robert Clay, Bradley John S., Hamilton Lyle A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5299—5303 (англ.)

Описано присоединение $(C_6H_5CH_2)_2P(O)H$ (I) и $(н\text{-}C_8H_{17})_2P(O)H$ (II) к α,β-ненасыщ. нитрилам и карбонильным соединениям. Из **I** получены следующие $(C_6H_5CH_2)_2P(O)CHRCHR'R''$ (III) (приводятся R, R', R'', выход в %, т. пл. в °С): H, H, CN, 66, 109—110; H, H, $COOCH_3$, 60, 122,4—123,0; H, H, $COOC_2H_5$, 78, 93,0—93,6; H, H, $CONH_2$, 90, 195,0—195,6; H, CH_3, CN, 91, 121,5—122,0; CH_3, H, CN, 69, 93,5—94,1; H, CH_3, $COOC_2H_5$, 73, 92,7—93,1; C_6H_5, H, $COOCH_3$, 84, 178,2—178,6; C_6H_5, H, $COOC_2H_5$, 91, 138,5—139,0; C_6H_5, H, $COCH_3$, (IV), 70, 171,6—172,1; C_6H_5, H, COC_6H_5, 92, 205,6—206,5. Из **II** получены следующие $(н\text{-}C_8H_{17})_2P(O)CHRCHR'R$ (V) (те же показатели): H, H, CN, 39, 53,4—54,2; H, H, $CONH_2$, 27, 132,6—133,0; C_6H_5, H, $COCH_3$ (VI), 26, 62,3—63,0. При гидролизе **III** (R'' = CN, COOR, $CONH_2$) образуются $(C_6H_5CH_2)_2P(O)CHRCHR'COOH$ (приводятся R, R', выход в %, т. пл. °С): H, H (VII), 99, 180,6—181,4; H, CH_3, 89, 142,5—143,0; CH_3, H, 58, 151,0—151,8; COOH, H (VIII), 92, 218,0—218,5; C_6H_5, H, 85, 211—212. Аналогично гидролизом **V** получены $(н\text{-}C_8H_{17})_2P(O)CHRCHR'COOH$ (R, R', выход в %. т. пл. в °С): H, H, (IX), 45, 81,5—82,1; COOH, H (X), 90, 97,5—99,0. При р-ции с **I** и **II** присоединение происходит к β-углеродному атому активированной двойной связи. 1,3 моля $(C_4H_9O)_2P(O)H$ в 1 *л* C_6H_6 постепенно добавляют к р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 3,95 моля $C_6H_5CH_2Cl$ и 3,95 моля Mg в 700 *мл* эфира), кипятят 30 мин. и гидролизуют 1 *л* разб. H_2SO_4 (3 : 1), экстрагируют 750 *мл* C_6H_6 **I**, выход 65—71%, т. пл. 109,3—110,1° (из гексана-бзл.,— 3 : 1). При окислении 10 *г* **I** избытком 30%-ной H_2O_2 при нагревании образуется $(C_2H_5CH_2)_2P(O)OH$ с выходом 63,5%. К смеси 0,05 моля олефина и 0,05 моля **I** или **II** в 25 *мл* абс. спирта добавляют 2—6 мол. % (от веса **I** или **II**) спирт. р-ра C_2H_5ONa, т-ра поднимается до 50—60° (в случае **II** кипятят 1—2 часа), оставляют в холодильнике на 12 час. и кристаллизуют **III** из водн. спирта, а **V** из гексана. 5—10 *г* **III** или **V** кипятят 12 час. с 4—6 *г* NaOH в 100—150 *мл* воды и подкисляют HCl (к-той) полученные из **III** к-ты кристаллизуют из водн. спирта или ксилола, а из **V** — из гексана. Добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,015 *г* Na и 1,5 *мл* спирта) к 0,05 моля **I** и 0,052 моля эфира малеиновой к-ты, после удаления р-рителя оставшееся масло кипятят 16 час. с 0,15 моля NaOH в 150 *мл* воды, подкисляют HCl и выделяют **VIII**. При нагревании 0,0231 моля **VIII** до т-ры плавления отщепляется CO_2 и образуется **VII** с выходом 90%; аналогично из **X** получен **IX**. Для получения **IV** к смеси и 0,05 моля **I** и 0,05 моля бензальацетона (XI) в 25 *мл* абс. спирта добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,02 *г* Na и 2 *мл* спирта); 2,4-динитрофенилгидразон **IV**, т. пл. 180—182°. **VI** получен добавлением р-ра C_2H_5ONa (из 0,2 *г* Na и 4 *мл* спирта) по каплям к смеси 15,4 *г* **II** и 8,2 *г* **XI** в 25 *мл* спирта. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 43227. С. Иоффе

54447. Дизамещенные окиси фосфинов. IV. Реакции присоединения с альдегидами и кетонами. Миллер, Миллер, Роджерс, Гамильтон (Disubstituted phosphine oxides. IV. Addition reactions with aldehydes and ketones. Miller Robert Clay, Miller Caroline D., Rogers William,

Jr, Hamilton Lyle A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 424—427 (англ.)

Из $R_2P(O)H$ (I) (**а** $R = C_6H_5CH_2$, **б** $R =$ *н*-C_3H_7) и $R'R''CO$ (II) в присутствии щел. катализаторов получены $R_2P(O)C(OH)R'R''$ (III). Перечисляются для III R',R'', выход в %, т. пл. в °C: из **Ia** — CH_3, H, 64, 153,7—154,0; C_2H_5, H, 77, 165,8—166,4; C_3H_7, H, 92, 169,1—169,8; *изо*-C_3H_7, H, 81, 175,0—175,6; C_6H_5, H, (**IIIa**), 85, 163,2—164,0; 2-$O_2NC_6H_4$, H, 65, 187,1—187,5; 3-$O_2NC_6H_4$, H, 90, 176,7—177,0; 4-$O_2NC_6H_4$, H, 87, 186,5—187,0; 2-ClC_6H_4, H, 82, 173,8—174,5; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, H, 73, 153,6—154,2; 2-HOC_6H_4, H, 74, 133,7—134,2; 2-фурил, H, 92, 170,8—171,7; 3,4-$CH_2OC_6H_3$, H, 46, 195,5—196,3; CH_3CH_3, (**IIIб**), 59, 144,5—145,5; C_2H_5, CH_3, (**IIIв**) 70, 153,5—154,0; тетраметилен, 70, 184,3—185,0; пентаметилен, 89, 170,0—170,6; при $R = C_6H_5 : C_6H_5$, H (**IIIг**), 46, 178,0—179,5; из **Iб** — C_6H_5, H, 38, 62,5—64,0; 2-$O_2NC_6H_4$, H, 87, 122,2—122,6; 2-ClC_6H_4, H, 84, 97,5—98,1; CH_3, CH_3, 28, 54,5—56,0; пентаметилен, 63, 67,5—68,1. Восстановлением **IIIa**, получен $(C_6H_5CH_2)_3PO$ (**IV**). **III** разлагаются при плавлении (из **IIIб**, выход ацетона 34%). **III** сравнительно устойчивы к кислотному гидролизу, при щел. гидролизе превращаются в $R_2P(O)OH$ (**V**) и **II**. **I** получены действием соответствующих реактивов Гриньяра на $(C_4H_9O)_2$-$P(O)OH$ (**VI**) (см. пред. реф.). К эквимолярной смеси **I** и **II** в абс. спирте добавляют несколько капель р-ра C_2H_5ONa и выделяют **III**. **III** из **Ia** перекристаллизованы из водн. спирта, **III** из **Iб** — из *н*-C_6H_{14}. 0,14 моля **VI** в 100 *мл* C_6H_6 добавляют к $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 0,413 моля $C_6H_5CH_2Cl$ и 0,412 моля Mg) в 150 *мл* эфира (45 мин.), кипятят 30 мин., добавляют 0,141 моля C_6H_5COH (**VII**) в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 90 мин., после обычной обработки экстрагируют гептаном 23,9 *г* **IIIa**. При р-ции **VII** и $(C_6H_5)_2PCl$ в лед. CH_3COOH по описанному методу (Conant J. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1923, **45**, 165) получен **IIIв**, выход 27,6%. Смесь 0,0137 моля **IIIa**, 100 *мл* лед. CH_3COOH, 60 *мл* 48,3%-ной HJ и 0,6 *г* красного P кипятят 41 час.; выход **IV** 35%, т. пл. 211,5—212,1° (из водн. сп.); кроме того получен ($R = C_6H_5CH_2$) (**Va**), выход 40,1%. Смесь 0,0149 моля **IIIa**, 0,0149 моля PCl_5 и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в CH_3COOH и кипятят 8 час. с 60 *мл* конц. HJ и 0,6 *г* P, выходы **IV** и **Va** 46 и 34,1%. После кипячения **IIIa** с водно-спирт. р-ром HCl выделен неизменный **IIIa** (выход 76%) и **VII**, при кипячении 12 час. **IIIa** с водно-спирт. KOH выход **Va** 66%. В подобных условиях из **IIIг** получен **V** ($R = C_6H_5$), выход 28,9%, из **IIIв** получен **Va**, выход 59%. При кипячении 12 час. **Ia** с водно-спирт. NaOH и **VII** получен **Va**; выход 60,3%, без **VII** выход **Va** 65,0%.

В. Гиляров

54448. Обессеривание меркаптанов триалкилфосфитами. Гофман, Эсс, Симмонс, Ханзел (The desulfurization of mercaptans with trialkyl phosphités. Hoffmann Friedrich W., Ess Richard J., Simmons Thomas C., Hanzel Robert S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6414 (англ.)

При р-ции $(C_2H_5O)_3P$ (I) с RSH не происходит переэтерификации, а образуется $(C_2H_5O)_3PS$ (I) и RH. Р-ция протекает при кипячении, при ~20° или при УФ-облучении. При облучении 0,5 моля **I** и 0,5 моля *н*-$C_8H_{17}SH$ 6,25 часа получено 0,459 моля **II** и 88% C_8H_{18}. Аналогично из **I** и $C_6H_5CH_2SH$ выходы неочищ. **II** и $C_6H_5CH_3$ 95 и 93,5%.

В. Гиляров

54449. Реакция триэтилфосфита с алкил- и арилсульфохлоридами. Гофман, Мур, Каган (The reaction between triethyl phosphite and alkyl and arylsulfonyl chlorides. Hoffmann Friedrich W., Moore Thomas R., Kagan Benjamin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6413—6414 (англ.)

При действии $R'SO_2Cl$ (I) на $(RO)_3P$ (II) (R везде C_2H_5) при соотношениях в молях 1 : 3 образуются $(RO)_2P(O)(SR')$ (**III**) ($R' = CH_3$, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5, *о*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-FC_6H_4, *п*-BrC_6H_4, *м*-$HOOCC_6H_4$ и 2-$C_{10}H_7$), $(RO)_3PO$ (**IV**) и RCl в соотношении 1 : 2 : 1. Даже при избытке **I** не образуется $(RO)_2P(O)SO_2R'$ (**V**). Образование **III** объясняется восстановлением **I** до R'SCl (р-ция **II** с $ArSO_2F$ не проходит) или восстановлением **V** действием **II**. Из **I** ($R' = C_4H_9$) и **II** получен **III** ($R' = C_4H_9$), выход 87,5%, т. кип. 94—95°/0,5—0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4550, **IV**, выход 82,5% и RCl, выход 60%. Из **I** ($R' =$ *п*-BrC_6H_4) выход **III** 87%, т. кип. 115—117°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,5445; выходы **IV** и RCl 96 и 81%.

В. Гиляров

54450. Получение высших диалкилдитиофосфорных кислот путем переэтерификации деметилдитиофосфорной или диэтилдитиофосфорной кислоты. Трухлик, Машек (Příprava vyšších dialkylditiofosforečných kyselín preesterifikáciou dimetylditioforečnej, resp. dietylditiofosforečnej kyseliny. Truchlík S., Mašek J.), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 8, 516—521 (словацк.; рез. русск., нем.)

Предложен метод получения $(RO)_2P(S)SH$ (I) путем переэтерификации **I** (R-метил) (**Ia**) или **I** (R-этил) (**Iб**) действием спиртов. Na, а также соли **Ia**, **Iб** со щел. металлами не оказывают каталитич. влияния на р-цию. 0,1 моля **Iб** нагревают до 110—116° с 0,5 моля *изо*-C_4H_9OH, отгоняя смесь спиртов, через 1 час добавляют еще 0,5 моля *изо*-C_4H_9OH, нагревают еще 1 час, остатки спиртов отгоняют при 30 *мм* и выделяют **I** (R — изобутил), выход 75%, т. кип. 91—92,5°/0,5—0,7 *мм*. Аналогично получены следующие **I** (приводятся R, исходная **I**, ее кол-во в молях, кол-во спирта в молях, время р-ции в часах, т-ра р-ции в °C, выход **I** в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): *н*-октил, **Iб**, 0,1, 0,2, 1,5, 110—120, 97,81, —, 1,4850, 0,9896; циклогексил, **Iб**, 0,1, 0,2, 1,5, 110—120, 83,57, —, 1,5303, 1,1561; C_3H_7, **Ia**, 0,1, 0,3, 3, 100, 85,5, 87—89/2 *мм* 1,4998, 1,1209; *изо*-C_3H_7, **Ia**, 0,1, 0,2, 2, 100, 70,4, 67—68/1 *мм*, 1,5024, 1,0592; C_4H_9, **Iб**, 0,1 0,52, 3, 130, 71,4, —, 1,4861, 1,1348; лаурил, **Iб**, 0,1, 0,2, 1, 110, 91,6, —, 1,4782, 0,9467. В тех же условиях из 0,2 моля **Iб** и 0,348 моля C_4H_9OH (1 час, 110°) получена O-бутил-O-этилдитиофосфорная к-та, выход 79,25%, т. кип. 84—86°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,4980, d_4^{20} 1,0961.

Т. Амбруш

54451. Четырехчленное кольцо, содержащее атомы фосфора. Малер, Берг (A four membered phosphorus ring. Mahler Walter, Burg Anton B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 251 (англ.)

Получен $(CF_3P)_4$ (I) (м. в. 402, т. кип. 145°, т. пл. 65° (при 51 *мм*), константа Трутона 22,7), р-цией CF_3PJ_2 (II) с Hg при ~20°, термич. разложением $P_2(CF_3)_4$ при 300—350° (кроме **I** образуется $(CF_3)_3P$ или $(CF_3)_2PH$ (образуется также HCF_3 (III)), **I** по мере образования следует удалять из зоны р-ции. **I** с J_2 дает 4 моля **II**. При щел. гидролизе **II** образуются 4 моля **III**, при такой же обработке **I** только половина CF_3-групп превращается в **III**. Высказано предположение, что «фосфосфобензол» $C_6H_5P = PC_6H_5$ (Köhler H., Michaelis A., Chem. Ber., 1877, **10**, 812) обладает подобно **I** циклич. строением.

В. Гиляров

54452. Окисление фенилалкилселенидов и УФ-спектры некоторых фенилселениновых кислот. Кьеричи, Пассерини (Sull'ossidazione di fenil-alchilseleniuri e sugli spettri U. V. di alcuni acidi fenil-seleninici. Chierici L., Passerini R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1953, **11**, № 4, 104 (итал.)

Вопреки данным Фостера и Брауна (J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 1182) при действии большого избытка 30%-ной H_2O_2 на C_6H_5SeR (R от CH_3 до $C_{10}H_{21}$) в CH_3COOH (~100°) образуется с отщеплением алкила бензолселениновая к-та. Окислением фенилалкилселенидов HNO_3 (*d* 1,4) получены следующие селеноксиды

$C_6H_5Se(O)R$ (перечисляются R, т. пл. в °C): C_6H_{13}, —; C_7H_{15}, 46; C_8H_{17}, 50; $C_{10}H_{21}$, 59. Исследованы УФ-спектры $XC_6H_4SeO_2H$ (X = H, *n*-CH_3, *n*-Cl, *n*-Br, *o*-, *м*- и *n*-NO_2) в спирте, в отдельных случаях в 0,01 н. NaOH, 1 н. HCl и водн. р-ре. А. Сергеев

54453. Продукты взаимодействия селеноводорода с кетонами. Марголис, Питман (The products of the interaction of hydrogen selenide and ketones. Margolis D. S., Pittman R. W.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 799—805 (англ.)

При действии H_2Se на кетоны образуются не димерные селенокетоны, а диселениды $(RR'HCSe)_2$ (**I**), что доказано встречным синтезом **I** и данными их УФ-спектров. По-видимому, промежуточными продуктами р-ции являются последовательно HOCRR'SeH и RR'CSe. При действии Cl_2 в CCl_4 **I** образуют с хорошим выходом RR'CHCl (**II**) и $SeCl_4$, при действии Br_2 образуют Se и RR'CHBr. При перемешивании с Hg без нагревания 3—30 дней $((изо\text{-}C_3H_7)_2CHSe)_2$ (**III**), $((изо\text{-}C_4H_9)_2\text{-}CHSe)_2$ (**IV**), а также $(CH_3(C_6H_5)CHSe)_2$ (**V**) образуют с колич. выходом соответствующие $(RR'CHSe)_2Hg$ (**VI—VIII**), т. пл. (разл.) 123—125°, 79—80° и 98—102°. Пиролизом при 120—125°/10 *мм* из **VI** и **VII**, наряду с Hg, получены **III** и **IV**. Из продуктов пиролиза **VIII** выделена только HgSe. **I** (R = R' = C_6H_5) (**IX**) Hg-производных не образует. Р-р 0,11 моля бензофенона в 100 *мл* спирта, содержащий 0,4 моля HCl (газа), насыщают в атмосфере N_2 14 час. 0,67 моля H_2Se, из осадка экстрагируют горячим спиртом **IX**, выход 32%, т. пл. 120—123°. Аналогично из 1 моля кетона получены (указаны в-во, выход в молях, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*, *t* в °C, n_α^t, d^t): **III**, 0,16, 64—66/4,5, 25 1,5486, 1,473; **IV**, 0,25, 92—94/4,5, 25, 1,5392, 1,382; **V**, 3,29 *г*, 54—56, 60, 1,6352, 1,407. Для выделения **III—V** продукт р-ции экстрагируют бензолом. При пиролизе **IX** (20 мин., 200° в вакууме) получен тетрафенилэтан. Пиролиз **II—IV** ведет к смеси ненасыщ. соединений. При действии JCl **III** и **IV** образуют, по-видимому, алкилселентрихлориды; из **V** и **IX** образуются соответствующие **II**. При встречном синтезе **V** 176 *г* $CH_3CH(C_6H_5)Br$ кипятят 15 мин. с NaHSe (из 12 *г* Na) в 200 *мл* спирта, разбавляют смесь водой, органич. часть растворяют в 10 н. NaOH, промывают петр. эфиром и переосаждают CH_3COOH; при перегонке в вакууме в токе N_2 получают 80 *г* 1-фенилэтилселеномаркаптана (**X**), т. кип. 87—89°/8 *мм*. 12,8 *г* **X** растворяют в 30 *мл* 4 н. NaOH и окисляют 30 *мл* 1/3 *М* H_2O_2, получено 3,78 *г* **V**. Приведены кривые УФ-спектров **IV**, **V**, *бис*-хлорметилдиселенида и Se_2Cl_2. Ф. Величко

54454. Органические соединения урана. I. Внутрикомплексные соединения с 1,3-дикарбонильными производными. Гильман, Джонс, Биндшадлер, Блум, Essential Кармас, Мартин, Нобис, Тертл, Йейл, Йоман. II. Амиды, алкоксиды и меркаптиды четырехвалентного урана. Джонс, Кармас, Марин. III. Этоксиды пятивалентного урана. Джонс, Биндшадлер, Кармас, Йоман, Гилман. IV. Алкоксиды пятивалентного урана. Джонс, Биндшадлер, Кармас, Мартин, Тертл, Иоман, Гилман. V. Производные алкоксида урана. V. Джонс, Биндшадлер, Блум, Кармас, Мартин, Тертл, Гилман. VI. Алкоксиды урана (VI). Джонс, Биндшадлер, Блум, Кармас, Мартин, Тертл, Иоман, Гилман (Organic compounds of uranium. I. 1,3-dicarbonyl chelates. Gilman H., Jones R. G., Bindschadler E., Blume D., Karmas G., Martin G. A., Jr, Nobis J. F., Thirtle J. R., Yale H. L., Yoeman F. A., II. Uranium (IV) amides, alkoxides and mercaptides. Jones R. G., Karmas G., Martin G. A., Jr, Gilman H., III. Uranium (V) ethoxide. Jones R. G., Bindschadler E., Karmas G., Yoeman F. A., Gilman H., IV. Uranium (V) alkoxides. Jones R. G. Bindschadler E., Karmas G., Martin G. A., Jr, Thirtle J. R., Yoeman F. A., Gilman H., V. Derivatives of uranium (V) alkoxides. Jones R. G., Bindschadler E., Blume D., Karmas G., Martin G. A., Jr, Thirtle J. R., Gilman H., VI. Uranium (VI) alkoxides. Jones R. G., Bindschadler E., Blume D., Karmas G., Martin G. A., Jr, Thirtle J. R., Yeoman F. A., Gilman H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2790—2792; № 17, 4285—4286; 4287—4288; 4289—4290; № 23, 6027—6029; 6030—6032 (англ.)

I. Для получения стойких, легко летучих производных U, пригодных для разделения изотопов, синтезировано 27 внутрикомплексных соединений (ВКС) U с β-дикетонами и эфирами β-кетокислот, а также 14 ВКС уранила. Общий метод синтеза ВКС U: к 0,025 моля UCl_4 (**I**) в 40 *мл* дистил. воды прибавляют 0,1 моля β-дикетона или эфира β-кетокислоты, нагревают до 40°, прибавляют 0,05 моля Na_2CO_3 в 40 *мл* воды, перемешивают 1 час (15—20°) и выделившееся ВКС перегоняют. Так получены следующие ВКС общей ф-лы $U(RCOCHCOR')_4$ (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 85, —, 173 (разл. при перегонке); CH_3, C_2H_5 (**II**), 50, 142/0,0002, 63; CH_3, C_3H_7 (**III**), 58, 158/0,001; CH_3, $CH(CH_3)_2$, 54, 155/0,001; CH_3, C_4H_9, 48, 175/0,001; CH_3, $C(CH_3)_3$, 62, 158/0,002; CH_3, C_5H_{11}, 32, 180/0,0001; CH_3, C_6H_{13} (разл. при перегонке); CH_3, C_4H_3O, 20, —, 225; CH_3, C_6H_5, 74, —, 206 (разл.); CH_3, $CH_2OC_2H_5$, 12, —, 80; C_2H_5, C_2H_5, 45, 145/0,0002, 63; C_3H_7, C_3H_7 (**IV**), 75, 170/0,0003, 21; C_6H_5, C_6H_5, —, —, 168; CF_3, CH_3, 88, —, 146; CF_3, C_2H_5 (**V**), 74, 116/0,001, 60; CF_3, C_3H_7, 88, 132/0,001, 15; CF_3, $CH(CH_3)_2$, 86, 134/0,003, 78; CF_3, C_4H_9, 91, 142/0,005, —; CF_3, $CH_2CH(CH_3)_2$, 88, 141/0,002, 82; CF_3, $C(CH_3)_3$, 74, 145/0,0002, 136; CF_3, C_5H_{11} (**VI**), 166/0,004, —; CF_3, C_6H_5, —, 191/0,003, —; CF_3, OCH_3, 51, 114/0,0002, 90; CF_3, OC_2H_5 (**VII**), 83, 123/0,0008, 65; CF_3, OC_4H_9, 65, 162/0,008, —, CF_3, CF_3 (**VIII**), 29, 70/0,001, 60. Полученные соединения окрашены в оливково-зеленые до темно-коричневых цвета, не растворимы в воде и растворимы в петр. эфире. Испытание термич. стабильности (140°, 5 недель) показало, что **II**, **III**, **V** и **VI** разлагаются полностью, **IV** — на 85%, а **VII** — на 50%. Все вышеприведенные ВКС окисляются на воздухе и разлагаются водн. р-рами к-т и щелочей. Найдено, что: а) повышение мол. веса снижает т-ру плавления, но повышает т-ру кипения; б) разветвление углеродной цепи повышает т-ру плавления; в) соединения с CF_3-группой более летучи, чем с CH_3-группой. **VIII** — самое летучее, но и самое нестойкое ВКС. Методы синтеза ВКС общей ф-лы $UO_2(RCOCHCOR')_2 \cdot X$ (X — молекула р-рителя, с которой кристаллизуется в-во): а) к 0,027 моля 1,1,1-трифторпентандиона-2,4 в 50 *мл* воды прибавляют 0,013 моля $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 25 *мл* воды и затем 0,025 моля KOH в 25 *мл* воды; продукт переосаждают, добавляя петр. эфир к спирт. р-ру; б) к 0,01 моля дибензоилметана в 10 *мл* ацетона прибавляют 0,005 моля $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 10 *мл* воды, а затем 0,01 моля KOH в 5 *мл* воды; продукт перекристаллизовывают из спирта. Так получены (приведены R, R', выход в %, т. пл. в °C): CH_3, CH_3 (X = H_2O), 77, —; CH_3, C_2H_5, 91, 218—219; CH_3, C_3H_7, 90, 85—86; CH_3, C_5H_{11}, —, 95—96; CH_3, C_6H_{13}, —, 76—78; CH_3, C_4H_3O, C_2H_5OH, 44, 75—76; CH_3, C_6H_5, C_2H_5OH, 88, 120 (разл.); CH_3, *o*-$C_6H_4OCH_3$, 0,5, C_2H_5OH, 92, 171—172; CH_3, CF_3, 0,5 C_2H_5OH, 72, 205 (разл.); C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5OH, —, 83—84; C_3H_7, H, —, 122 (разл.); C_3H_7, C_3H_7, 95, 71—72; C_6H_5, C_6H_5, 0,5 C_2H_5OH, 95, > 230; CF_3, OC_2H_5 H_2O, 52, 125—127. ВКС уранила разлагаются при перегонке. Полученные в этой работе соединения оказались недостаточно стой-

ними и летучими, чтобы служить заданной цели (более подходящими являются, как указывают авторы, алкоксиды U^{+5} и U^{+6}). 1,1,1,5,5,5-гексафторпентандион-2,4 (**IX**) получают из 1,2 моля $CF_3COOC_2H_5$ и 1 моля CF_3COCH_3 в присутствии 1,2 моля C_2H_5ONa в 500 *мл* спирта (после удаления сп., растворения в 300 *мл* эф., вымывания 600 *мл* воды с 34 *мл* конц. H_2SO_4, извлечения 200 *мл* эфира и отгонки эфира до объема в 250 *мл*) в виде **IX**$\cdot 2H_2O$, выход 73%, т. пл. 90° (разл.). Безводн. **IX** получают нагреванием 10 *г* **IX**$\cdot 2H_2O$ с 30 *г* безводн. $CaSO_4$, т. кип. 68°/736 *мм*, d_{25}^{25} 1,437. **IX** легко дает **IX**$\cdot 2H_2O$ в присутствии NaOH. **IX**$\cdot 2H_2O$ реагирует с $(CH_3COO)_2Cu$ при нагревании, а **IX**—на холоду. Н. В.

II. Описано получение $U[N(C_2H_5)_2]_4$ (**X**) из **I** и $LiN(C_2H_5)_2$ (**XI**). При р-ции **X** с C_2H_5SH и C_4H_9SH получают $U(SC_2H_5)_4$ (**XII**) и $U(SC_4H_9)_4$ (**XIII**). Из **X** и спиртов, а также из **I** и LiOR получают $U(OCH_3)_4$ (**XIV**) и $U(OC_2H_5)_4$ (**XV**). При действии на **I** KNH_2 и последующей обработке *трет*-C_4H_9OH получают U(O-*трет*-$C_4H_9)_4$ (**XVI**). Для получения **XI** к 0,4 моля CH_3Li в атмосфере N_2 добавляют 0,4 моля $(C_2H_5)_2NH$. К 0,1 моля **I** в 20 *мл* абс. эфира добавляют эфирный р-р 0,4 моля **XI**. Через 1—2 часа отгоняют эфир и темный остаток нагревают при 60—80° 1,5 часа при 20 *мм* и затем нагревают в высоком вакууме постепенно до 120° в течение 2,5 часа, причем отгоняется **X**, выход 20—27%, т. пл. 35,5—36,5°. **X** легко растворим в неполярных р-рителях, очень легко гидролизуется и окисляется. При соприкосновении с воздухом темнеет. Из р-ра 6 *г* **X** в 10 *мл* эфира отбирают 2 *мл* и вносят в атмосфере N_2 в 1 *мл* абс. спирта в 2 *мл* эфира. Отделяют осадок **XV** и промывают его эфиром. Аналогичным путем получают **XIV**. На воздухе **XIV** и **XV** быстро темнеют. **XII** и **XIII** готовят, добавляя к 1 *мл* сухого меркаптана в 3 *мл* эфира в атмосфере N_2, 2 *мл* эфирного р-ра, содержащего 1 *г* **X**. **XII** и **XIII** пирофорны, чувствительны к влаге и O_2, разлагаются не плавясь. К 1 *л* жидкого NH_3 добавляют 0,16 *г-атома* K и перемешивают 45 мин. К оранжево-красной смеси добавляют небольшими порциями 0,04 моля **I**. Через 1,5 часа прибавляют 0,2 моля *трет*-C_4H_9OH и перемешивают 2 часа После удаления NH_3 экстрагируют **XVI** 500 *мл* петр. эфира. **XVI** менее чувствителен к кислороду воздуха.

III. Описано получение $U(OC_2H_5)_5$ (**XVII**) при р-ции **I** с C_2H_5ONa в спирте в присутствии O_2. В качестве окислителя в этой р-ции может быть также использован Br_2. **XVII** может быть получен также из менее доступного UCl_5 и C_2H_5ONa, или NH_3 в спирте. Определение мол. веса **XVII** дает удвоенное значение. К р-ру C_2H_5ONa (из 2 *г-атома* Na в 800 *мл* абс. сп.) при охлаждении порциями по 20 *г* добавляют 190 *г* **I**. Кипятят 2 часа и по охлаждении пропускают 0,1 моля сухого O_2. Отгоняют спирт при т-ре бани 150°, защищая от доступа влаги, сначала при атмосферном давлении, а под конец при давл. 2—3 *мм*. Выход **XVII** 65%, т. кип. 123°/0,001 *мм*, 129—131°/0,002 *мм*, 134°/0,005 *мм*, 145°/0,01 *мм*, 160°/0,05 *мм*, коричневая, подвижная жидкость, d^{25} 1,711. Растворим в большинстве органич. р-рителей. Претерпевает изменения в ацетоне, CH_3OH, *трет*-C_4H_9OH, глицерине, жидком NH_3, диэтиламине, этилендиамине и в $(CH_3CO)_2O$. Добавляют 0,5 моля **I** к 2 молям C_2H_5ONa в абс. спирте и при т-ре ~20° в течение 15 мин. добавляют к смеси 0,5 *г-атома* Br_2 в 20 *мл* сухого C_6H_6. После перемешивания прибавляют еще 0,5 *г-атома* Na в 200 *мл* абс. спирта. Выход **XVII** 80—94%. 0,023 моля UCl_5 добавляют порциями к C_2H_5ONa (из 0,1 *г-атома* Na в 50 *мл* абс. сп.). Кипятят 4 часа. Выход **XVII** 64%. При замене C_2H_5ONa на NH_3 выход **XVII** 72%.

IV. Описано получение $U(OR)_5$ (**XVIII**) следующими методами: р-цией **I** с RONa в присутствии O_2 (метод А), при р-ции **I** с ROH и NH_3 в присутствии O_2 (метод Б), из **I** и RONa и окислении Br_2 (метод В), из UCl_2, ROH и NH_3 (метод Г) и обменной р-цией **XVII** с ROH (метод Д). Метод Д дает наилучшие выходы, но непригоден для получения $U(OCH_3)_5$ (**XIX**). Для **XVIII** перечисляются R, метод, выход в %, т. пл. или т. кип. в °C/*мм*: **XIX**, А(23), В(60), т. пл. > 210°, сублимируется при 190—210/0,01; *н*-C_3H_7 (**XX**), Б (33), В (73), Д (97), 151—152/0,0003, 162—164/0,001, 173—175/0,006; *изо*-C_3H_7, Б (26), Д (89), т. пл. 320° (разл.), сублим. 160/0,01; *н*-C_4H_9 (**XXI**), А (41), В (38), Д (95), т. кип. 192—194/0,001, 205—207/0,008; *изо*-C_4H_9 (**XXII**), А (32), Б (31), Д (97), т. пл. 100—104°, 192/0,009; *втор*-C_4H_9 (**XXIII**), А (33), Б (21), Д (91), т. пл. 85°, 175—180/0,008, 180—185/0,009; *трет*-C_4H_9 (**XXIV**), Д (95), твердый, не сублимируется; CH_2CF_3 (**XXV**), Г (45), твердый, т. кип. 130/0,008; $CH_2OH{=}CH_2$, Б (24), 175—180/0,015; $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, не перегоняющаяся жидкость; $CH_2CH_2SCH_2CF_3$, не перегоняющаяся жидкость. Для получения **XIX** к р-ру CH_3ONa (из 0,8 *г-атома* Na в 200 *мл* CH_3OH) добавляют 0,2 моля **I**, кипятят несколько часов и после охлаждения пропускают 1 *л* сухого O_2. **XX** получают добавлением к C_3H_7ONa (из 0,25 *г-атома* Na в 150 *мл* *н*-C_3H_7OH) 0,0625 моля **I**, нагревают 1 час и добавляют 0,0312 моля Br_2 в 10 *мл* C_6H_6 и через 5 мин. 0,0625 моля *н*-C_3H_7ONa в 75 *мл* *н*-C_3H_7OH, после чего перемешивают 1 час и разгоняют в вакууме. Для получения **XXI** к 1 молю *н*-C_4H_9OH добавляют 0,18 моля **XVII**, нагревают короткое время, отгоняют спирт при атмосферном давлении, затем в вакууме. Остаток перегоняют в высоком вакууме. В суспензию 0,04 моля **I** в 75 *мл* *втор*-C_4H_9OH пропускают 4 часа сухой NH_3. Продувают сухим воздухом несколько минут, отгоняют р-ритель в вакууме и **XXIII** экстрагируют 150 *мл* петр. эфира. Для получения **XXIV** к 0,0074 моля **XVII** в 10 *мл* эфира добавляют 4 *мл* *трет*-C_4H_9OH и отгоняют р-ритель в вакууме. При растворении **XXIV** в 50 *мл* абс. спирта и отгонки спирта (под конец в вакууме) снова получают **XVII**. К р-ру 0,336 моля CF_3CH_2OH в 500 *мл* эфира добавляют 0,065 моля UCl_5, пропускают 2 часа сухой NH_3, фильтруют и после отгонки р-рителя из фильтрата получают **XXV**. К 50 *мл* абс. спирта добавляют 6,3 *г* **XXII**, нагревают короткое время, отгоняют спирт, под конец в вакууме и получают в остатке **XVII**, выход 90%.

V. **XVII** проявляет кислотные свойства и при взаимодействии с C_2H_5ONa образует соль $NaU(OC_2H_5)_6$ (**XXVI**), аналогичным образом из **XVII** образуются $Ca(U(OC_2H_5)_6)_2$ (**XXVII**) и $Al(U(OC_2H_5)_6)_3$ (**XXVIII**). При действии сухого HCl на **XXVI** получают **XVII**. Образование **XXVI** подтверждает пятивалентность урана в **XVII** и делает наиболее вероятным строение $(U(OC_2H_5)_5)_2$. Предполагавшаяся ранее структура **XVII** $(U(OC_2H_5)_4)^+ (U(OC_2H_5)_6)^-$ менее вероятна, так как при р-ции с C_2H_5ONa не образуются $NaU(OC_2H_5)_5$ и $NaU(OC_2H_5)_7$. Кислотные свойства в-в типа **XVIII** проявляются также при р-ции с аминами. Из $U(OCH_2CF_3)_5$ (**XXIX**) получены следующие комплексы (указаны выход в %, т. кип. в °C/*мм*): **XXIX**$\cdot 2(CH_3)_3N$, 24, 95—100/0,02; **XXIX**$\cdot 2C_3H_7NH_2$, 34, 105—107/0,009; **XXIX**$\cdot 2(CH_3)_2CHNH_2$, 30, 100—103/0,01; **XXIX**$\cdot 2(C_3H_7)_2NH$, 4,5, 97—100/0,006; **XXIX**$\cdot 3(CH_3)_2NH$, 10, 95—100/0,01; **XXIX**$\cdot 3CH_2CH_2NH$, 40, 125—128/0,002. С NH_3 **XXIX** образует неустойчивые комплексы, содержащие от 6 до 12 молей NH_3. При действии на **XVII** HCl (к-ты) получают $U(OC_2H_5)_4Cl$ (**XXX**), $U(OC_2H_5)_3Cl_2$ (**XXXI**) и $U(OC_2H_5)_2Cl_3$ (**XXXII**). Из **XVII** и CF_3COCH_2COOR получают $U(OC_2H_5)_3(CF_3COCHCOOR)_2$, где $R = C_2H_5$ (**XXXIII**), CH_3 (**XXXIV**) и *н*-C_4H_9 (**XXXV**). К 0,037 моля C_2H_5ONa в 10 *мл* абс. спирта добавляют 0,067 моля **XVII**. После упаривания до 3 *мл* и кристаллизации из спирта получают **XXVI**, мгновенно гидролизующийся водой. Из

0,092 *г-атома* Ca и следов $HgCl_2$ в 75 *мл* спирта и 0,0184 моля **XVII** получают **XXVII**. Из 0,062 *г-атома* Al-фольги в присутствии следов йода и $HgCl_2$ в 40 *мл* абс. спирта и 0,0184 моля **XVII** после кипячения 7 час. получают **XXVIII**, выход 97%, т. кип. 111—115°/ /0,0012 *мм*. К р-ру **XXVI** (из 0,037 *г-атома* Na в 0,037 моля абс. сп., 100 *мл* эф. и 0,037 моля **XVII**) добавляют эфирный р-р 0,037 моля HCl (газ). Получают **XVII**, выход 85%, т. кип. 118—119°/0,0015 *мм*. Для получения комплекса **XXIX** с аминами р-р 0,0068 моля **XXIX** в 10 *мл* эфира смешивают с 0,034 моля амина и после отгонки р-рителя перегоняют продукт р-ции. К р-ру 0,0184 моля **XVII** в 15 *мл* эфира добавляют 0,0185 моля HCl в эфире. Выход **XXX** 83%, т. кип. 145—150°/0,005 *мм*; $U(OC_3H_7\text{-}н)_4Cl$, выход 81%, т. кип. 186—192°/0,095 *мм*. Из 0,0184 моля **XVII** в 15 *мл* эфира и 0,037 моля сухого HCl в 56 *мл* эфира получают **XXXI** в виде сиропа. **XXXII** получают из **XVII** и 3 *экв* HCl в эфире. Разлагается при перегонке в высоком вакууме. Из 0,0184 моля **XVII** в 35 *мл* эфира и 0,0368 моля $CF_3COCH_2COOC_2H_5$ получают **XXXIII**, выход 92%, т. кип. 95—98°/0,001 *мм*; **XXXIV**, т. кип. 93—95°/0,001 *мм*; **XXXV**, т. кип. 110°/0,005 *мм*. При растворении 4 *г* **XXXIII** в 25 *мл* CH_3OH и оставлении на 24 часа в атмосфере N_2 получают $U(OCH_3)_3(CF_3COCHCOOC_2H_5)_2$, т. кип. 95—97°/0,002 *мм*. При р-ции 0,0184 моля **XVII** с 0.0737 моля $CF_3COCH_2COOC_2H_5$ в 25 *мл* эфира получают с выходом 15% **XXXIII** и 10 *г* $U(CF_3COCHCOOC_2H_5)_4$ с т. пл. 65°. Из 0,0184 моля **XVII** и 0,0368 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 25 *мл* петр. эфира при кипячении 2 часа получают 1,5 *г* $U(CH_3COCHCOOC_2H_5)_4$ с т. кип. 160°/0,007 *мм*.

VI. При окислении **XXVI** с помощью $(C_6H_5CO)_2O_2$ (**XXXVI**) в спирте получают $U(OC_2H_5)_6$ (**XXXVII**), который является сильным окислителем и легко восстанавливается до **XVII**. Со спиртами **XXXVII** вступает в обменную р-цию с образованием $U(OP)_6$. При действии на **XXXVII** HCl получают $U(OC_2H_5)_5Cl$ (**XXXVIII**). К C_2H_5ONa (из 0,074 *г* Na в 300 *мл* абс. сп.) при охлаждении в атмосфере N_2 добавляют 0,074 моля **XVII**, после появления зеленой окраски добавляют 0,037 моля **XXXVI**. Перемешивают 1 час при ~20°. После разгонки получают **XXXVII** в виде красной жидкости, выход 43%, т. кип. 72—74°/0,001 *мм*, d_4^{20} 1,563. $U(OCH_3)_6$ получают либо из **XIX** с выходом 20%, либо из 0,015 моля **XXXVII** и 25 *мл* CH_3OH, при стоянии несколько часов выход 67%, т. кип. 96—98°/0,5 *мм*, 92°/0,3 *мм*, 87°/0,01 *мм*, т. пл. 62—64°. $U(OC_3H_7\text{-}изо)_6$ получают из 0,012 моля **XXXVII** и 25 *мл* *изо*-C_3H_7OH (24 часа), после сублимации при 135°/0,004 *мм*, выход 42%, т. пл. 167—168°. $U(OC_3H_7\text{-}н)_6$ из **XXXVII** и *н*-C_3H_7OH, выход 40%, т. кип. 115°/0,004 *мм*, 105—107°/0,001 *мм*, побочный продукт **XX** с т. кип. 165°/ /0,004 *мм*. При р-ции **XXXVII** с C_4H_9OH получают $U(OC_4H_9)_6$, который при перегонке под давлением 0,007 *мм* превращается в **XXI**, т. кип. 205°/0,007 *мм*. Из 0,012 моля **XXXVII** в 25 *мл* эфира и 0,012 моля 0,221 *M* HCl в эфире получают **XXXVIII** с т. кип. 104—107°/0,007 *мм*. При восстановлении 0,015 моля **XXXVII** в 25 *мл* эфира 0,092 моля C_2H_5NH получают **XVII**, выход 96%, т. кип. 128—130°/0,001 *мм*. При р-ции **XXXVII** с $(C_2H_5)_2NH$ или $CNCH_2COOC_2H_5$ выходы **XVII** составляют соответственно 87 и 45%. Из **XXXVII** и **XV** получают **XVII** с выходом 78%. С. Иоффе

54455. **Получение некоторых производных фторэтанола.** **Китано, Фукуи** (エチレンフルオールヒドリンの二, 三の誘導體の合成について. 北野尚男, 類井謙一), 工業化學雜誌 Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 5, 355—357 (японск.)

К р-ру C_2H_5ONa (из 3,1 *г* Na и 0,3 моля нормального спирта) добавляют при 60—70° за 10—15 мин. 24 *г* $(FCH_2CH_2)_2SO_4$, нагревают 1—1,5 часа при 100°, выливают в охлажд. 5%-ную H_2SO_4, извлекают эфиром $ROCH_2CH_2F$ (даны R, выход в %, т. кип. в °С (или т. кип. в °С/*мм*), CH_3, 65, 65—68; C_2H_5; 67, 75—76; C_3H_7, 61, 96—98; C_4H_9, 54, 118—121; C_5H_{11}, —, 141—143; C_6H_{13}, —, 160/750; C_7H_{15}; —; 92/25; C_8H_{17}; —; 99/10. Через смесь 64 *г* FCH_2CH_2OH (**I**) и 30 *г* параформальдегида пропускают при 0° 5 час. сухой HCl, извлекают петр. эфиром $FCH_2CH_2OCH_2Cl$ (**II**), выход 85%, т. кип. 40—44°/60 *мм*. К 22 *г* окиси этилена + 0,5 *г* $HgCl_2$ при —10° добавляют по каплям 56 *г* **II**, перемешивают 2 часа при 0°, через ~12 час. извлекают эфиром $FCH_2CH_2OCH_2$-OCH_2CH_2Cl, выход 70%, т. кип. 112—114°/11 *мм*. Смесь 140 *г* MnO_2, 90 *г* воды, 160 *г* H_2SO_4 и 130 *г* **I** встряхивают несколько часов, после окончания экзометрич. р-ции нагревают 2 часа при 95°, отгоняют, дистиллат смешивают с 100 *мл* конц. H_2SO_4 и отгоняют в токе CO_2 (50—51°/80—85 *мм*), насыщают NaCl, извлекают эфиром CH_2FCHO (**III**), выход 6 *г*, т. кип. 64—65°. Смешивают охлажд. р-р 0,5 *г* $CaCl_2$ в 10 *мл* безводн. спирта с 3,5 *г* **III**, через несколько часов повышают т-ру до 10°, через 4 дня извлекают эфиром, 3,5 *г* $CH_2FCH(OC_2H_5)_2$, т. кип. 59—61°/25 *мм*. Аналогично из 2.5 *г* CH_3CHO и 10 *мл* **I** получено 3,8 *г* $CH_3CH(OCH_2CH_2F)_2$, т. кип. 74—76°/20 *мм*. К 10 *мл* **I** в 30 *мл* воды при 50° одновременно вводят в течение 3 час. 30 *мл* 2 н. KOH и 100 *мл* насыщ. водн. $KMnO_4$, затем подкисляют 10%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром CH_2FCOOH, выход 33%, т. кип. 160—165°. Из **I** получены (указаны в-во, т. кип. в °С, $n^{25}D$, d_4^{25}): CH_2FCH_2Cl, 52—53, 1.3725, 1.1674; CH_2FCH_2Br (**IV**), 71—72, 1,4229, 1,7046. К 0,25 моля Mg в 20 *мл* эфира добавляют по каплям 0,26 моля **IV** в 180 *мл* эфира, кипятят 20 мин., охлаждают до —20°, вводят 70 *г* сухого льда (< —10°), через час разлагают 40 *мл* конц. HCl и 150 *мл* ледяной воды, разгонкой выделяют FCH_2CH_2COOH, выход 5,2%, т. кип. 70—72°/10 *мм*. Аналогично получены (указаны *n* в $F(CH_2)_2COOH$, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): 3, 58, 63/2; 4, 63, 66/2. Изучены обменные р-ции между **IV** и рядом солей (указаны исходная соль, р-ритель, т-ра р-ции °С, время р-ции в час., конечный продукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): C_6H_5ONa, C_6H_5OH, 150, 14, $C_6H_5OCH_2CH_2F$, 73, 100/28; —; CH_3COONa, —, кипячение, 8, $CH_3COOCH_2CH_2F$, 48, 117—120; 1,3770; CH_3COSNa, спирт, кипячение, 8, $CH_3COSCH_2CH_2F$, 55, 56/28, 1,4536; $CH_2FCOOAg$, эфир, кипячение, 3, $CH_2FCOOCH_2CH_2F$, 67, 145—147, 1.3902; $NaNO_2$, 1, 65—70; 5; CH_2FCH_2ONO, —, 53—57, 1,3590.

Л. Яновская

54456. **Синтезы и исследования фторорганических соединений. XXV. Получение алкилфторформиатов и замечания о новом методе получения алкилфторидов.** **Ола, Кун** (Synthesis and investigation of organic fluorine compounds. XXV. The preparation of alkyl fluoroformates and remarks relative to a new published preparation of alkyl fluorides. Oláh George A., Kuhn Steven J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1319—1320 (англ.)

В связи с описанным методом замены OH-группы на F путем синтеза FCOOR (**I**) и декарбоксилирования последнего (РЖХим, 1956 39619, 74830) разработан метод получения **I** действием спиртов на COFBr (**II**) (приведены R, выход в %, т. кип. в °С): CH_3, 72, 40; C_2H_5, 84, 57; C_3H_7, 81, 90—92; *изо*-C_3H_7, 75, 81—82; C_4H_9, 85, 97—99; *втор*-C_4H_9, 75, 92—93; C_6H_{11}, 79, 142—144. Для получения **II** пропускают при 10—30° ток CO через 0,5 моля BrF_3, в ловушке, охлажд. твердой CO_2 и ацетоном, собирают **II**, выход 85%, в ловушке, охлажд. жидким воздухом, собирают COF_2, выход 60,6%. Прибавляют по каплям 0,22 моля спирта при —60° к 0,25 моля **II**, доводят т-ру до ~20° и затем нагревают до 30—40°, после нейтр-ции K_2CO_3 и обработки $CaCl_2$ для удаления спирта выделяют **I**. При замене **II** на COFCl выходы **I** понижаются на ~20%. С. Иоффе

54457 К. **Синтезы органических препаратов.** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1956. Сб. 6. 111 стр., илл., 6 р. Сб. 7. 91 стр. 5 р. 30 к.

54458 К. **Основы препаративной органической химии. Пособие для высших учебных заведений. Изд. 2-е, перераб. и доп. Лукеш, Вихтерле, Петру, Гудлицкий** (Základy preparativní organické chemie. Celost. vysokošk. příručka. 2., přeprac. a dopln. vyd. Lukeš Rudolf, Wichterle Oto. Petrů František, Hudlický Miloš. Praha, SNTL, 1956, 266 s., ill., 26 Kčs.) (чешск.)

54459 К. **Техника органической химии. Т. 2. Изд. 2-е. Каталитические, фотохимические и электролитические реакции. Ред. Вейсбергер** (Technique of organic chemistry. Vol. 2. Catalytic, photochemical and electrolytic reactions. 2nd. ed. Ed. Weissberger Arnold. Interscience. 1956, 556 pp., ill., 11.50 doll.) (англ.)

54460 К. **Техника органической химии. Т. 8. Ред. Вейсбергер** (Technique of organic chemistry. Vol. 8. Ed. Weissberger Arnold. Interscience, 1956, 811 pp., ill., 15 doll.) (англ.)

54461 К. **Лабораторный практикум по элементарной органической химии. Лорриман, Рей** (Laboratory outline for elementary organic chemistry. Lorriman Frederick Reginald, Rae J. J. Univ. Toronto Press, 1954, 95 pp., 2.75 doll.) (англ.)

54462 К. **Восстановление амидов кислот, имидов и лактамов. Хох** (Über die Reduktion der Säureamide, Imide und Lactame. Diss. Hosh Dieter. Winterthur, Keller. 1956, 54 S., 10 Sfr.) (нем.)

54463 Д. **Исследования в области термического разложения пропана. Морина И. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. ин-т тонкой хим. технол. М., 1957

54464 Д. **Исследование в области химии гомологов винилацетилена. Порфирьева Ю. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

См. **также: разделы:** Промышленный органический синтез, Промышленный синтез красителей **и рефераты.** Соединения алифатич. 54253, 54271, 55673, 55681; алициклич. 55683; ароматич. 54249, 54251, 54252, 54255, 54984, 55671, 55672, 55674—55678, 55681, 55684, 55685, 55714; гетероциклич. 54250, 54996, 55679, 55690; элементорганич. 54647 с мечеными атомами 53853, 54270, 54276, 54523, 54536. Диметилирование крезолов, термодинамика 53877, 53878. Электрохим. поведение органич. соединений 54053—54056.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, Н. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

54465. **Синтез (+)-2-дезокси-2-фторглицеринового альдегида. Кент, Тейлор** (Synthesis of (±)-2-deoxy-2-fluoroglyceraldehyde. Kent P. W., Taylor N. F.), Research, 1955, 8, № 12, S66 (англ.)

Восстановление диэтилового эфира оксалилфторуксусной к-ты избытком $LiAlH_4$ приводит к смеси двух стереоизомерных дезоксифторэритритов. Фракционированием в вакууме и хроматографированием на целлюлозе выделены 2-дезокси-2-фторэритрит (I), т. пл. 70°; (1,3,4-три-*n*-толуолсульфонат I, т. пл. 85°) и 2-дезокси-2-фтортреит, сироп (1,3,4-три-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 115°). I окислен $NaJO_4$ в 2-дезокси-2-фторглицериновый альдегид, т. кип. 60°/0,05 *мм*, который при восстановлении $LiAlH_4$ переходит в 2-дезокси-2-фторглицерин (II), идентифицированный в виде 1,3-ди-*n*-толуолсульфоната, т. пл. 109°. II не окисляется $NaJO_4$ в отличие от изомерного 1-дезокси-1-фторглицерина. С. Поддубная

54466. **Выделение 5-β-D-глюкопиранозил-D-глюкозы из гидроля. Соуден, Спригс** (The isolation of 5-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucose from hydrol. Sowden John C., Spriggs Alfred S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2503—2505 (англ.)

В гидроле (маточный р-р после выделения глюкозы (I) из гидролизата маисового крахмала) обнаружена 5-β-D-глюкопиранозил-D-глюкоза (II). II образуется в результате кислотной реверсии I, что доказано хроматографией продукта кислотной реверсии I и гидроля, причем в обоих случаях, наряду со II, выделены изомальтоза, гентиобиоза и целлобиоза; в продукте реверсии I обнаружены также мальтоза и α,α-трегалоза. Е. Алексеева

54467. **Разделение природных 2-дезоксигексаметилоз и их 3-метиловых эфиров методом хроматографии на бумаге. Дезоксисахара. Сообщение 32. Ренконен, Шиндлер** (Papierchromatographische Trennung der natürlichen 2-Desoxyhexamethylosen und deren 3-Methyläther. Desoxyzucker, 32. Mitt. Renkonen O., Schindler O.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1490—1493 (нем.)

Для разделения на бумаге природных 2-дезоксигексаметилоз и их 3-метиловых эфиров: D-бойвинозы (I), D-дигитоксозы (II), D-дигинозы (III), D-сарментозы (IV), L-олеандрозы (V) и цимарозы (VI) предложены смеси: толуол-*н*-бутанол-вода (1 : 9 : 2) (А), толуол-*н*-бутанол-вода (8 : 2 : 1) (Б) и толуол-метилэтилкетон-вода (12 : 12 : 1) (В). Найдено, что комбинирование Б и В дает возможность четко разделять смеси I—VI (в В разделяются I, II, III и VI; в Б разделяются IV и V); А дает менее четкое разделение. В качестве подвижной фазы используют верхний слой каждой из смесей. В случае применения Б и В полоски бумаги (ватман № 1) перед нанесением исследуемых в-в опускают на 3—5 сек. в смесь ацетона с водой (2 : 1) и сушат в подвешенном состоянии (линией старта вниз) 5—6 мин. при 22° для испарения ацетона. После этого наносят 1%-ные ацетоновые р-ры I—VI и вновь сушат бумагу в том же положении до тех пор, пока верхняя часть полоски не станет на ощупь сухой; нижняя часть полоски (с линией старта) остается при этом слегка влажной. Разделение производят нисходящим способом, позволяя р-рителю вытекать из хроматограммы (для А 16 час., путь VI 14 *см*; для Б 16—17 час., путь VI 17 *см*). Хроматограмму сушат при 22° в сильном токе воздуха 5 мин., проявляют р-ром кислого анилинфталата *н*-бутаноле и нагревают до появления буро-желтых пятен. Затем хроматограмму исследуют в УФ-свете. При *R* VI 1,00 в системах Б и В получены следующие *R*: I 0,11; 0,07; II, 0,15; 0,16; III 0,58; 0,45; IV 1,06; 0,69; V 0,70; 0,75. Сообщение 31 см. РЖХим, 1956, 19331. И. Кожина

54468. **Действие смеси бром-серная кислота на метил-α-D-глюкопиранозид. Фостер, Вардхейм** (The action of bromine-sulphuric acid mixtures on methyl D-α-glucopyranoside. Foster A. B., Vardheim S. V.), J. Chem. Soc., 1957, March, 989—993 (англ.)

Метил-α-D-глюкопиранозид при растворении в 27 н. H_2SO_4, насыщ. Br_2, при 20° гидролизуется до D-глюкозы (I), которая далее претерпевает полимеризацию (реверсию) и (или) сульфирование и незначительно окисляется до D-глюконовой к-ты. Обугливание происходит при 20° через несколько дней, в отсутствие Br_2 — через 5 час. Изучено изменение $[\alpha]D$ и редуци-

рующей способности в течение процесса (даны кривые); с помощью ионофореза на бумаге с боратным (pH 10) и глициновым (pH 11) буферами обнаружены **I** и сульфаты, после гидролиза (2 н. H_2SO_4, 100°, 3 часа) — только **I**. В. Зеленкова

54469. Действие щелочного гипохлорита на амилозу хлебного крахмала и 4-метил-D-метилглюкопиранозидов. Уислер, Линк, Казениак (Action of alkaline hypochlorite on corn starch amylose and methyl 4-0-methyl-D-glycopyranosides. Whistler Roy L., Linke E. George, Kazeniak Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4704—4709 (англ.)

Окисление амилозы хлебного крахмала (**I**) в водн. р-ре с 0,5—2 *экв* 1 н. NaClO на 1 остаток ангидроглюкозы (24°, pH 9, с карбонатным буфером) протекает быстро, при pH 11 — медленно и не полно. При pH 9 окисление специфично для $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$; при этом происходит деполимеризация, вероятно, благодаря ослаблению связей у $C_{(1)}$ образующимися карбонильными группами у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$. При гидролизе окисленной **I** выделены D-глюкоза, D эритроно-γ-лактон, D-эритроновая к-та и глиоксиловая к-та (**II**). 4-метил-D-метилглюкопиранозид (**III**) в α- и β-формах окисляли 10 *экв* NaClO (pH 9,25°) и выделили из **III**-β до 47% **II**, а также глиоксаль. **III**-α реагирует медленней. Из **III**-β при окислении получается также, вероятно, динатриевая соль 2-метил-3-(метилацеталь глиоксиловой к-ты)D-эритроновой к-ты, $[\alpha]^{25}D$ 43° (*c* 1; вода), после гидролиза образующая 2-метил-D-эритронолактон и **II**. **III**-α синтезирован по ранее описанному методу (Mc Gilvray, J. chem. Soc., 1952, 3648), т. пл. 94—95° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ 167° (*c* 1,17; вода). В. Зеленкова

54470. К изучению реакции Майара. Дюбур, Девиллер (Contribution à l'étude de la réaction de Maillard. Dubourg J., Devillers P.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 333—336 (франц.)

Исследована р-ция взаимодействия глицина (**I**) с глюкозой (**II**), галактозой (**III**), лактозой (**IV**) и мальтозой (**V**). Применение других аминокислот не привело к определенным результатам. Во всех изученных случаях выделены кристаллич. соединения, по составу отвечающие N-гликозидам (Г). Равномолекулярные кол-ва **I** и сахара растворяют в ~ равном по весу кол-ве воды, нагревают (95°), ход р-ции контролируют хроматографией на бумаге. Во всех случаях обнаруживается пятно (нингидрин), *R* которого меньше чем у **I** и отвечает Г, кол-во которого сначала растет, некоторое время остается постоянным, затем падает. Г очень лабильны, легко реагируют с **I** и, возможно, являются первым звеном сложной р-ции Майара. Для выделения Г реакционную смесь фильтруют через катионит, который задерживает только **I** и Г, затем вымывают 1 н. NH_3, сначала отмывается Г. В случае **II** N-глюкозид кристаллизуется при выпаривании элюата, очистка кристаллизацией из воды, $[\alpha]^{20}D$ —69,5°. В случае других сахаров требуется дополнительная очистка хроматографией на целлюлозе. N-галактозид не поддается очистке и данные анализа лишь приближенно отвечают вычисленным. N-лактозид кристаллизуется из CH_3OH. Продолжительность р-ции для **II** 1,5 часа; для **III** 4 часа; для **IV** и **V** 6 час., выход во всех случаях ~15—20%, считая на **I**. Е. Алексеева

54471. Распределение эфирных групп в декстрансульфате и их стабильность по отношению к гидролизующим реагентам. Рикетс (The distribution of ester groups in dextran sulphate and their stability towards hydrolytic reagents. Ricketts C. R.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3752—3756 (англ.)

Декстрансульфат (**I**), используемый как антикоагулянт крови и при разделении белков плазмы, синтезирован (Biochem. J., 1952, 55, 129) действием $HOSO_2Cl$ на неразветвленный декстран, полученный с помощью *L. mesenteroides*. Препараты **I** с содержанием групп SO_4 от 2,1 до 0,17 на глюкозный остаток (ГО) при окислении $NaJO_4$ дают HCOOH, что говорит об отсутствии SO_4-групп в некоторых ГО. Омыление с 2,5 н. NaOH проходит тем легче, чем ниже степень сульфирования. При последующем гидролизе с 2 н. H_2SO_4 образуются глюкоза, гулоза (**II**), альтроза (**III**) и манноза, идентифицированные ионофорезом. Образование **II** и **III** объясняется промежуточным образованием окисного кольца с вальденовским обращением и его раскрытием двумя возможными путями. В. Зеленкова

54472. Маннан, производимый *Saccharomyces rouxii*. Горин, Перлин (A mannan produced by *Saccharomyces rouxii*. Gorin P. A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 12 1796—1803 (англ.)

При ферментации D-глюкозы (**I**) до D-арабита с помощью *Saccharomyces rouxii* образуется выделяемый повторным осаждением спирт и очищаемый ацетилированием маннан (**II**) (66 *г* неочищ. из ~19 *л* 30%-ного р-ра **I**), $[\alpha]^{27}D + 58°$ (*c* 1; вода), дает при гидролизе только маннозу (**III**). Из **II** метилированием и гидролизом в отношении 10 : 7 : 2 : 10 получены: 1) 2,3,4,6-тетраметил-D-манноза, $[\alpha]^{27}D + 23°$ (*c* 4,8; CH_3OH); фенилгидразид 2,3,4,6-тетраметил-D-манноновой к-ты, т. пл. 183—184° (из бзл.), $[\alpha]^{27}D - 28°$ (*c* 0,8; хлф.); 2) 3,4,6-триметил-D-манноза; 3) 2,4,6-триметил-D манноза, $[\alpha]^{27}D + 12°$ (*c* 1,2; вода); 4) 3,4-диметил-D-манноза, т. пл. 70—73° (из этилацетата), строение которой доказано превращением в 2,3-диметил-L-арабоновую к-ту. Кроме того образуется 3-0-метил-D-манноза. Из **II** частичным ацетолизом получена аморфная 2-D-маннопиранозил-D-манноза (**IV**), $[\alpha]^{27}D + 40°$ (*c* 2,3; вода); октаметильное производное **IV**, т. пл. 43—46° (из *н*-C_6H_{14}), $[\alpha]^{27}D$ 72° (*c* 0,8; сп.). **IV** с $NaBH_4$ дает 2-α-D-маннопиранозил-D-маннит, т. пл. 136—137° (из CH_3OH-сп.), $[\alpha]^{27}D + 45°$ (*c* 0,8; вода). Возможно, что **IV** идентичен с известной маннобиозой (Гахокидзе, Ж. общ. химии, 1952, 22, 139). **II** весьма сходен с маннаном, изолированным из хлебных дрожжей (Haworth и др., J. Chem. Soc., 1941, 833). Для **II** предложено 3 типа структур: 1) линейная цепь из чередующихся 1 : 2 и 1 : 6-связей и второстепенные компоненты; 2) чередующиеся 1 : 2 и 1 : 6-связи в главной цепи и боковые цепи из одного остатка **III** со связью 1 : 2; 3) 1 : 6-связи в главной цепи и боковые ветви, состоящие из двух остатков **III** со связями 1 : 2. В. Зеленкова

54473. Изучение арабогалактанов. I. Продукты мягкого гидролиза арабогалактана из *Larix occidentalis*. Боувенг, Линдберг (Studies on arabogalactans. I. Products from the mild hydrolysis of the arabogalactan from *Larix occidentalis*. Bouveng Hans, Lindberg Bengt), Acta chem. scand., 1956, 10, № 10, 1515—1519 (англ.)

Арабогалактан (**I**) из *Larix occidentalis* подвергли частичному гидролизу (0,01 н. HCl, затем 0,02 н. HCl, 100°, по 2 часа) и выделили L-арабинозу (**II**), D-галактозу (**III**), 3-β-L-арабинозил-L-арабинозу (**IV**), 6-β-D-галактопиранозил-D-галактозу и смесь трисахаридов, образующих при полном гидролизе **II** и **III**, а при частичном — **IV**, которая, очевидно, имеет фуранозидную связь со **II** или **III**. Легко гидролизуемые части составляют 25% **I**. В. Зеленкова

54474. Исследование кислотного гидролиза галактогена. Сообщение I. Преимущественное отщепление L-галактозы по отношению к D-галактозе. Май, Вейнланд. Сообщение II. Выделение и исследование получаемых дисахаридов 3β-D-галактозидо-D-галактозы и 6β-D-галактозидо-D-галактозы со следами 6α-L-галактозидо-D-галактозы. Вейнланд (Beo-

bachtungen bei der Säurehydrolyse des Galaktogens. I. Mitteilung: Bevorzugte Abspaltung der L-Galaktose im Verhältnis zur D-Galaktose. May F., Weinland H. II. Mitteilung. Isolierung und Nachweis der auftretenden Disaccharide 3β-D-Galaktosido-D-galaktose und 6β-D-Galaktosido-D-galaktose mit Spuren 6α-L-Galaktosido-D-galaktose Weinland H.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, **305**, № 2—3, 75—86, 87—96 (нем.)

I. При кислотном гидролизе (0,1 н. H_2SO_4, ~100°, 3—21 час.) галактогена, полученного из яиц *Helix pomatia*, вначале имеет место преимущественное отщепление L-галактозы (за 3 часа 66%), находящейся в α-глюкозидной форме.

II. Из гидролизата галактогена, полученного в указанных выше условиях, через 12 час. хроматографией на бумаге выделены: 6β-D-галактозидо-D-галактоза, $[\alpha]D + 34,1°$, 3β-D-галактозидо-D-галактоза и следы 6-α-L-галактозидо-D-галактозы. М. Щербачева

54475. N-глюкозаминид. Часть II. Метилирование *n*-толуидин-N-(N′-ацетил)-глюкозаминида. Иноуэ, Онодэра, Китаока (N-Glucosaminide の研究. 第 2 報. *p*-Toluidine-N-(N-acetyl)-glucosaminide のメチル化について. 井上吉之, 小野孝幸之進, 北岡正三郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси. J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 2, 143—145 (японск.; рез. англ.)

0.8 *г* n-толуидин-N-(N′-ацетил)-глюкозаминида $OCH(CH_2OH)CHOHCHOHCH(NHCOCH_3)CHNC_6H_4CH_3—n$ (I) метилируют 20 *мл* CH_3J с 2 *г* Ag_2O (через 20 час. добавляют еще 2 *г* Ag_2O и 20 *мл* CH_3J; всего 46 час.). Отфильтрованную пасту промывают ацетоном. Осадок, выделившийся при упаривании фильтрата, экстрагируют CH_3OH. Экстракт выпаривается (самопроизвольно) на воздухе и из него получают 20 *мг* 3,4,6-триметил-N-ацетилглюкозаминида, т. пл. 235° (из сп.). Следовательно, метильное производное N-глюкозаминида имеет циклич. строение. 3,2 *г* **I** метилируют 50 *г* CH_3J и 5 *г* Ag_2O (кипячение 28 час., всего 48 час.). Из CH_3OH-экстракта выделяют Ag-комплекс, т. пл. 202°. Способность **I** давать ацетилированное соединение с открытой цепью и циклич. CH_3-производное аналогична образованию озазонов сахарами. Часть I см. РЖХим, 1957, 34483.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 826. K. Kitaoka

54476. Синтезы 1-фосфата α D-глюкозамина и 1-фосфата N-ацетил-α-D глюкозамина. Ферментативное образование уридинфосфоглюкозамина. Мейли, Мейли, Ларди (The synthesis of α-D-glucosamine-1-phosphate and N-acetyl-α-D-glucosamine-1-phosphate. Enzymatic formation of uridine diphosphoglucosamine. Maley Frank, Maley Gladys F., Lardy Henry A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5303—5307 (англ.)

Описан синтез 1-фосфата α-D-глюкозамина (I) и 1-фосфата N-ацетил-α-D-глюкозамина (II). Из бромгидрата α-1-бром-3,4,6-триацетилглюкозамина (III) обработкой триэтиламмониевой солью дифенилфосфорной к-ты (IV — к-та) получен хлоргидрат 1-дифенилфосфата 3,4,6-триацетил-α-D-глюкозамина (V), из которого гидрированием с PtO_2 и омылением CH_3OK получена K-соль I. При обработке продукта гидрирования р-ром NH_3 в CH_3OH наблюдается (O → N) перегруппировка ацетильной группы и образуются аммониевая соль I и II, $[\alpha]^{23}D$ +79° (*c* 0,954; вода). На основании правила Хэдсона для I и II предложена α-конфигурация. I и II разделены ионнообменной хроматографией. При инкубации I с уридинтрифосфатом в присутствии фермента, выделенного из ядер печени крыс или дрожжей, образуется уридиндифосфоглюкозамин. К 5,31 *г* **III** в 80 *мл* бензола прибавили 1,6 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (**VI**) и затем 2,75 *г* **IV** в 20 *мл* бензола и 1,6 *мл* **VI**, выход **V** 80%, т. разл. 137—138°, $[\alpha]^{23}D$ +110° (*c* 2,44; CH_3OH). Р-р 1,21 *г* **V** в абс. CH_3OH гидрировали над 100 *мг* PtO_2 (18°, 2,5 часа), затем добавили 4,5 *мл* 1,24 н. CH_3OK и через 3 дня выделили смесь ди- и монокалиевой соли I. Монокалиевая соль выделена переосаждением CH_3OH, $[\alpha]^{23}D$ +100° (*c* 1,98; вода). А. Юркевич

54477. Относительная реакционная способность 1,2-*транс*-ацетатов сахаров. Лемьё, Брайс (The relative reactivities of 1,2- *trans*-sugar acetates. Lemieux R. U., Brice Carol), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 7, 1006—1016 (англ.)

По известному методу (см. РЖХим, 1957, 8158) изучена скорость обмена ацетата между $(CCl_3C^{14}OO)_4Sn$ и ацетоксигруппой у $C_{(1)}$ в 1,2-*транс*-ацетатах сахаров (АС) (в хлф. в присутствии $SnCl_4$ при 20° и 40°). Использованы 1,2-*транс*- тетраацетаты β-D-ксилозы (I), α-D-арабинозы, β-D-рибозы и α-D-ликсозы, 1,2-*транс*-пентаацетаты α-D-альтрозы, β-D-глюкозы, β-D-галактозы, β-D-аллозы (II) и α-D-маннозы и 1,2-*транс*-ацетаты 6-дезоксиглюкопиранозы и D-глицеро-D-гулогептапиранозы. Найдено, что в начале процесс следует простому экспоненциальному закону обменных р-ций, по достижении ~60% обмена в некоторых случаях имеет место сильное отклонение (влияние более медленной р-ции образования ацетохлорсахара). Графики зависимости lg (1 — доля обмена) от времени для ранних стадий р-ции обмена могут служить мерой реакционной способности (Р). Приведены относительные скорости обмена (Р для I принята за 100), температурные коэф. Р и соотношения Р для АС различных конфигураций. Максим. разница в Р у АС наблюдается при различии конфигурации у $C_{(3)}$. Предложена эмпирич. ф-ла расчета Р в зависимости от строения АС. Предполагается участие ацетоксигруппы у $C_{(2)}$ в р-ции обмена. 2,3-*транс*-АС имеют наибольшую Р, а в 2,3-*цис*-АС имеются стерич. затруднения для образования промежуточного резонансно стабилизованного циклич. карбоксониевого иона. Снижение Р у АС введением $CH_3CO_2CH_2$-группы объясняется затрудненным образованием карбоксониевого иона и нестабильностью конформации в форме кресла с аксиальным расположением заместителей у $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$. Сделан вывод о необходимости учета при рассмотрении Р структур и стабильностей в-в не только в основных состояниях, но и переходных. Из 1 *г* D-аллозы с 1 *г* CH_3CO_2Na и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 2 часа) получают 1,9 *г* сиропа, $[\alpha]D$ —3,28° (хлф.), из которого на магнезол-целитовой колонке выделяют 0,61 *г* **II**, т. пл. 97—100° (из сп.), $[\alpha]D$ —14,6° (*c* 1,5 хлф.). В. Зеленкова

54478. Периодатное окисление N-глюкозидов. V, VI. Кавасиро (N-Glucoside の過沃度酸々化に就いて.第 5 報,第 6 報, 川城巖), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1955, **75**, № 1, 97—101; 101—104 (японск.; рез. англ.)

V. 3 *г* N-ацетил-D-глюкозамина (I) в 50 *мл* воды с 8 *г* $NaJO_4$ в 60 *мл* воды выдерживают 40 час. при 20°, затем обрабатывают $(CH_3COO)_2Pb$ в C_2H_5OH; осадок Pb-соли удаляют. Фильтрат обрабатывают 4 *г* *n*-$O_2NC_6H_4NHNH_2$ (II) в C_2H_5OH; отфильтровывают, промывают водой, растворяют в C_2H_5OH и переосаждают из воды. Получают ацетамидо D-оксиметилдигликольальдегид *бис*-(*n*-нитрофенилгидразон) (III), т. пл. 106° (разл.), $[\alpha]^{28}D$ —66,3°. 0,1 *г* **III** в 20 *мл* воды обрабатывают небольшим кол-вом винной к-ты, кипятят 30 мин. и получают глиоксаль *бис*-(*n*-нитрофенилгидразон) (IV), розовые иглы, т пл. 314° (разл.; из C_5H_5N); маточный р-р обрабатывают 10 *мл* 3%-ной HCl, содержащей 0,1 *г* **II**, нагревают 2 часа, продукт

промывают $C_6H_5NO_2$-$C_6H_5CH_3$ (1 : 1), эфиром и кристаллизуют **IV** из C_5H_5N. Перегонкой 0,2 *г* **III** в 10 *мл* воды с 2 *г* конц. H_2SO_4 получают CH_3COOH; при перегонке 0,1 *г* **III** с 10 *мл* 2 н. NaOH выделяется NH_3. Хроматографией на бумаге маточного р-ра от **IV** проверяют наличие глиоксаль моно-(*n*-нитрофенилгидразона) (**V**) и глицеральальдегида *n*-нитрофенилгидразона (**VI**). 0,5 *г* **III** каталитически восстанавливают в C_2H_5OH с Pd/C (поглощают 250 *мл* H_2). В продуктах обнаружены *n*-$C_6H_4(NH_2)_2$ (**VII**), $(CH_2NH_2)_2$ (**VIII**), CH_3COOH и аминоглицерин. 3 *г* **I** окисляют $NaJO_4$; JO_4^- и JO_3^- удаляют в виде Pb-солей. Фильтрат оставляют стоять с 2 *г* **II** в C_2H_5OH; добавляют воду и получают ацетамидо-D-оксиметилдигликольальдегид моно-(*n*-нитрофенилгидразон) (**IX**), т. пл. 75° (разл.; очищают аналогично **III**); разложение **IX**, как описано для **III**, дает **IV**, CH_3COOH и NH_3. **IX** при каталитич. восстановлении и хроматографии р-ра на бумаге дает **VIII**, но не **VII**. 3 *г* **I** в воде выдерживают 4 часа при 20° с 8 *г* $NaJO_4$, добавляют $Ba(OH)_2$; осадок отфильтровывают. К упаренному фильтрату добавляют C_2H_5OH; осадок удаляют. Фильтрат обрабатывают в 10 *мл* 50%-ного C_2H_5OH 120 *мл* 50%-ного C_2H_5OH, содержащего 2 *г* **II**, подкисляют CH_3COOH, оставляют стоять 7 час. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом и получают $CH_3CON{=}CHCH{=}NNHC_6H_4NO_2$-*n* (**X**), т. пл. 185° (разл.; из C_5H_5N); **X** при разложении к-той дает **IV**, глиоксаль, CH_3COOH и NH_3; **X** каталитич. восстановлением превращают в **VII**, **VIII** и CH_3COOH.

VI. 10 *г* 2,3,4,6-тетраацетата *n*-нитроанилин-N-глюкозида (**XI**), 2 *г* Ag_2CO_3, 2 *г* Ag_2O (Ag_2O добавляют по 1 *г* через 10 час.) и 40 *мл* CH_3J кипятят 40 час. Остаток после удаления CH_3OH экстрагируют 5 раз (по 30 *мл*) спиртом и получают N—CH_3-производное **XI**, (**XII**), т. пл. 161°, $[\alpha]^{12}D$ 67°. Получить **XII** общим методом синтеза N-глюкозидов не удалось. 0,1 *г* **XII** в 18 *мл* 0,3 н. H_2SO_4 (кипячение 3 часа) дают *n*-$O_2NC_6H_4NHCH_3$, т. пл. 148—150°. Маточный р-р встряхивают с избытком $BaCO_3$, фильтруют с C. Фильтрат упаривают и обрабатывают 0,06 *г* $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ и 0,1 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Получают глюкозазон, т. пл. 204°. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 1015.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 825. K. Kitsuta

54479. Частичный метанолиз слизи ***Chondrus ocellatus*** **Holmes. Араки, Хирасэ** (Partial methanolysis of the mucilage of *Chondrus ocellatuc* Holmes. Araki Choji, Hirase Susumu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 7, 770—775 (англ.)

Из слизи (**I**) *Chondrus ocellatus* Holmes (сходной с каррагинином) выделен новый дисахарид — 4-β-D-галактопиранозил-3,6-ангидро-D-галактоза (**II**) («каррабиоза») (**II**) и его производные. **I** извлекают из *C. ocellatus* Holmes *(f. canaliculatus* Okam.) горячей водой и осаждают спиртом **I**, $[\alpha]^{15}D$ +53,7° (с 0,54; вода); метанолизом **I** (0,5% HCl-CH_3OH, 24 часа при комнатной т-ре, 2 часа кипячение) с последующими нейтр-цией фильтрата Ag_2CO_3, омылением $Ba(OH)_2$, обработкой CO_2, деионизацией и хроматографич. разделением на смеси активированный уголь-целит (4 : 3) выделены: D-метилгалактозид, диметилацеталь 3,6-ангидро-D-галактозы, β-метилкаррабиозид (выход 5%), т. пл. 136—138°, $[\alpha]^{9}D$ —78,6° (*с* 0,7; вода), и диметилацеталь **II**, выход 68% (считая на деионизированный продукт), аморфный порошок, $[\alpha]^{12}D$ +26,4° (*с* 0,34; вода); гексаацетат, т. пл. 147—149°, $[\alpha]^{16}D$ —16,3° (*с* 1,23; C_6H_6). Омылением и гидролизом последнего получены: **II**, $[\alpha]^{11}D$ +15,6° (*с* 1, 28; вода), аморфный; фенилозазон **II**, т. пл. 216° (из водн. сп.), $[\alpha]^{10}D$ +46,0° (*с* 0,50; пиридин + сп.); диметилацеталь гексаметильного производного **II**, $[\alpha]^{11}D$ +25,0° (*с* 0,80; вода) и +6,9° (*с* 0,87; $CHCl_3$). Остатки **II** в **I** связаны между собой α—1 → 3-связями. Таким образом, **II** является «полуантиподом» агаробиозы (РЖХим, 1957, 15453). Л. Май

54480. Химия муравьев. I. Терпеноиды некоторых австралийских видов ***Iridomyrmex*****. Кейвилл, Форд, Локсли** (The chemistry of ants. I. Terpenoid constituents of some Australian *Iridomyrmex* species Cavill G. W. K., Ford D. L., Locksley H. D.), Austr., J. Chem., 1956, **9**, № 2, 228—293 (англ.)

Из высушенных и измельченных *Iridomyrmex detectus* перегонкой с паром выделены 2-метилгептен-2-он-6 (**I**) и 2-метилгептанол-2-он-6; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 113—115°. Экстракцией петр. эфиром и последующей перегонкой выделены **I**, холестерин и диальдегид иридодиаль $C_{10}H_{16}O_2$ (**II**), т. кип. 90—92°/1 *мм*, d_4^{19} 1,001, $n^{19}D$ 1,4782; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 224—225° (из этилацетата); дисемикарбазон, т. пл. 192° (разл., из сп.). **II** полимеризуется при хранении; при перегонке полимера регенерируется мономер, т. кип. 56—57°/0,08 *мм*. При окислении **II** $KMnO_4$ образуется дикарбоновая к-та $C_{10}H_{16}O_4$, *бис*-*n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 125—125,5°, $[\alpha]^{18}D$ —15° (*с* 1,12; $CHCl_3$). Из *I. conifer* выделены **I** и **II** из *I. humilis* — лактон иридомирмицин (**III**), т. кип. 104—108°/1,5 *мм*, т. пл. 59—60° (из петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ +205° (*с* 0,223; CCl_4), из *I. nitidus* — «иридолактон» $C_{10}H_{16}O_2$, т. кип 97°/0,6 *мм*, т. пл. 58—59°, $[\alpha]^{17}D$ —62° (*с* 1,01; CCl_4), при действии гидразингидрата в абс. C_2H_5OH образует гидразид оксикислоты, т. пл. 118—119° (из бзл.). **II** при нагревании с 1 н. NaOH превращается в **III**. В. Черкаев

54481. Гидролиз C—C-связи у некоторых β-галоидкетонов. II. Получение (+)-цитронелловой кислоты из пулегона. Плешек (Hydrolysa C—C vazby u některých β-halogenketonú. II. Příprava kyseliny (+)-citronellové z pulegonu. Plešek J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1854—1856 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 644—647 (нем.; рез. русск.)

Действием HCl на (+)-пулегон (**I**) получают хлоркетон, который не выделяя, гидролизуют разб. KOH с образованием (+)-цитронелловой к-ты (**II**). Не вступивший в р-цию **I** и образующийся изопулегон (**III**) можно при последовательной обработке HCl и KOH вновь превратить в **II**. Этим способом получен **II** более высокой оптич. чистоты, чем описано до сих пор. Гидрированием **II** получают далее (+)-дигидроцитронелловую к-ту (**IV**), а восстановлением **II** получают цитронеллол (**V**) с $[\alpha]D$ более высоким, чем приведено в литературе для **V**, выделенного из различных природных источников, за исключением так называемого якарола (цитронеллол животного происхождения). 0,1 моля **I** ($[\alpha]^{20}D$ 20°) насыщают HCl (газом) при охлаждении льдом, оставляют стоять на ночь, приливают до 340 *г* 5%-ного водн. KOH, перемешивают 2 часа при 20°, извлекают эфиром, а подкислением водн. слоя выделяют **II**, выход 98% (считая на вошедший в р-цию **I**), т. кип. 119°/3 *мм*, d_4^{20} 0,9255, $n^{20}D$ 0,4530, $[\alpha]^{20}D$ 8,18°; из эфирной вытяжки получают обратно 39% смеси **I** и **II**. Метилированием **II** CH_2N_2 получают метиловый эфир **II** (**VI**), выход 92%, т. кип. 78°/3 *мм*, d_4^{20} 0,8973, $n^{20}D$ 1,4417, $[\alpha]^{20}D$ 5,54°. 1 *г* **VI** в 20 *мл* CH_3OH с 2 *г* гидразингидрата оставляют стоять в течение недели, разбавляют 100 *мл* воды и экстрагируют эфиром, получают гидразид **II**, выход 80%, т. пл. 85—86°. Гидрирование **II** с 5%-ным Pd/Al_2O_3 в CH_3OH дает **IV**, выход ~ 100%, т. кип. 109°/3 *мм*, d_4^{20} 0,8943, $n^{20}D$ 1,4327, $[\alpha]^{20}D$ 5,70°. 1 *г* **IV** кипятят в течение 30 мин. с 3 *г* $SOCl_2$, отгоняют избыток $SOCl_2$, растворяют в 30 *мл* эфира, насыщают NH_3, получают амид **IV**, т. пл. 109—110° (из эф.-петр. эф., 1 : 1). Приливают по каплям р-р 6-6 *г* **II** в 50 *мл* эфира

к суспензии 2 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира через 5 час. обрабатывают, как обычно, получают **V**, выход 94%, т. кип. 110°/10 *мм*, d_4^{20} 0,8558, $n^{20}D$ 1,4558, $[\alpha]^{20}D$ 5,37°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15283.

Karel Hejno

54482. Исследование в ряду терпенов. XXVII. Изомеризация *п*-ментенов в присутствии натриевого катализатора. Пайнс, Эшинази (Stydy in the t rpene series. XXVII. Isomerization of *p*-menthenes in the presence of sodium-organosodium catalyst. Pines Herman, Eschinazi H. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1178—1180 (англ.)

При кипячении с катализатором, приготовленным обработкой избытка Na *о*-хлортолуолом (**I**) в среде $C_6H_5CH_3$, *п*-ментен-1 (**II**), или *п*-ментен-2 (**III**) изомеризуются в смесь *п*-ментена-3 (**IV**) (63%), *п*-ментена 8(9) (**V**) (5%) и **II** (32%). В отличие от *п*-ментадиенов ментены в указанных условиях не дегидрируются. Скорость рацемизации (+)-**II** больше скорости его изомеризации. В случае (+)-**III** реакционная смесь к моменту исчезновения оптич. активности состоит из 65% **II**, 33% **III** и 1—2% **V**. При дальнейшем кипячении конц-ия **IV** и **V** увеличивается за счет **II**. Относительно большую скорость рацемизации (+)-**II** авторы объясняют цепным механизмом с промежуточным образованием карбанионов (**IIа**) и (**IIб**), реагирующих с новой молекулой (+)-**II** с образованием *dl*-**II**. Изомеризация **II** в **IV** и **V** происходит путем отрыва протона от $C_{(3)}$ с образованием карбаниона (**IIв**), который затем изомеризуется и стабилизируется взаимодействием с **II**. Аналогично, изомеризация **III** начинается отрывом протона от $C_{(1)}$ или $C_{(4)}$ с образованием карбанионов (**IIIа**) или (**IIIб**). Преобладание **II** в реакционной смеси на ранних стадиях р-ции показывает, что **IIIа** образуется легче, чем **IIIб**, что можно объяснить большой устойчивостью **IIIа** или влиянием стерич. факторов. 40 *мл* **II** кипятят 32 часа с катализатором, приготовленным из 5 *г* Na, 2,5 *г* **I** и 25 *мл* толуола по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 30760), продукт р-ции отгоняют и состав его определяют, как указано в сообщении XXVI (см. РЖХим, 1957, 48068). Катализатор сохраняет свою активность и может быть вновь использован для изомеризации. При изомеризации **III** и **IV** в аналогичных условиях (20 час. и 40 час. соответственно) получают следующие смеси ментенов: из **III**: 32% **II**, 63% **IV**, 5% **V**; из **IV**: 24% **II**, 68% **IV**, 6% **V**.

Л. Бергельсон

54483. Исследование в ряду терпенов. XXVIII. Термические реакции сопряженных *гем*-диметилциклогексадиенов. Пайнс, Козловский (Study in the terpene series. XXVIII. Thermal reactions of *gem*-dimethyl type conjugated cyclohexadienes. Pines Herman, Kozlowski Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3776—3783 (англ.)

Изучены превращения 1,5,5-триметилциклогексадиена-1,3 (**I**), 3,5,5-триметилциклогексадиена-1,3 (**II**), 5,5-диметилциклогексена (**III**) и 5,5-диметилциклогексадиена-1,3 (**IV**) при пропускании их над измельченным кварцем при 300—500°. В этих условиях **I** и **II** обратимо превращаются друг в друга. Состав конечного продукта зависит от т-ры и мало зависит от исходных конц-ий **I** и **II**. При изучении состава равновесных смесей **I** и **II** с помощью ИК-спектроскопии получены следующие результаты (указаны т-ра в °С, соотношение **I** : **II** в исходной смеси и в продукте р-ции): 300, 80 : 20, 76 : 24; 350, 77 : 23, 63 : 37; 350, 34 : 66, 53 : 47; 400, 70 : 30, 55 : 45; 400, 33 : 67, 56 : 44; 450, 53 : 47, 26% **I**, 50% **II**, 24% 1,3,5-триметилциклогексадиена-1,3, (**V**), *м*-ксилол (**VI**). При 500° **I** и **II** превращаются в смесь газообразных (А) и жидких продуктов (Б) (~ 4 : 96). Судя по данным разгонки и ИК- и УФ-спектров, Б состоит из следующих компонентов: **I** + **II** 22%, **V** 30%, **VI** 28%, мезитилен (**VII**) 16%, 1,5-диметил-3-метиленциклогексен (**VIII**) 4%. Состав А (определен масс-спектральным методом): H 18%, CH_4 73% C_2H_4 6%, C_2H_6 3%. При р-ции Б с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-той (**IX**) образуются изобутилен, пропилен и жидкая смесь эфиров, что подтверждает наличие в Б **I**, **II** и **V**. Соотношение ароматич. углеводородов и циклогексадиенов в Б определялось избирательным гидрированием последних с Cu — Cr-катализатором. Наличие **V** подтверждено также р-цией соответствующей фракции Б с **IX**, при которой образуются C_3H_6 и диметиловый эфир 3,5 диметилфталевой к-ты. При 400° **III** почти не изомеризуется. При 500° **III** дает смесь CH_3 и H_2, 2 : 1 (0,09 моля смеси на 1 моль **III**) и жидкую фракцию, содержащую, судя по ИК-спектру, **V**, **VI**, **VII** и немного **I** или **II**. В тех же условиях **IV** превращается в смесь газов (0,19 моля на 1 моль **IV**, состоит из 35% H_2, 61% CH_4, 3% C_2H_6, 1% C_3H_8) и жидкую фракцию, имеющую, судя по данным фракционирования, селективного гидрирования и спектрального анализа, следующий состав: 15% **IV**, 8% толуола, 17% **VI**, 20% 1,5-диметилциклогексадиена-1,3 (**X**) + 3,5-диметилциклогексадиена-1,5 (**XI**), 28% 1,3-диметилциклогексадиена-1,3 (**XII**), 12% 1-метил-3-метиленциклогексена (**XIII**) + 5-метил-3-метиленциклогексена (**XIV**). Изомеризацию **I** и **II** авторы объясняют образованием из **II** диаллильного бирадикала (**XV** R = CH_3), переходящего в (**XVI** R = CH_3); изомеризация и циклизация **XVI** приводят к **V** и **VIII**. Дегидрированием **V** образуется **VII**, а **VI** получается непосредственно из **I** или **II** дегидрированием с отщеплением CH_4. Аналогично **IV** дает первоначально бирадикал (**XVII** R = H) и триен (**XVIII** R = H), при изомеризации и циклизации которого образуются **X** — **XIV**. Дегидрирование **XII** приводит к **VI**, а дегидрирование **IV** с отщеплением CH_4 — к толуолу. **III**, по-видимому, частично изомеризуется в **I**, который затем изменяется согласно вышеуказанной схеме. Устойчивость **III** объясняется тем, что он вследствие своей *транс*-конфигурации не способен образовать диаллильный бирадикал. При дегидратации изофорола при 300° получают смесь углеводородов, из которой разгонкой на колонке в атмосфере N_2 выделяют: **I**, т. кип. 130—130,4°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4585, d_{20}^{20} 0,8057; **II**, т. кип. 133,3—133,4°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4608, d_{20}^{20} 0,8152; **III**, т. кип. 140,0—140,3°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_{20}^{20} 0,8205. Р-ция 3,5-диметилциклогексен-2-она с CH_3MgBr и последующая дегидратация приводят к смеси **V** и **VIII**, из которой разгонкой выделяют чистый **V**, т. кип. 148—148,4°/748 *мм*, $n^{20}D$ 1,4688, d_{20}^{20} 0,8197. **IV** (т. кип. 111,6—111,8°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4558, d_{20}^{20} 0,8081) синтезируют по методу Гофмана и Данна. (Chem. Abstrs, 1928, 22, 1249).

Л. Бергельсон

54484. Конфигурация *эндо*-дегидронорборнеола и α-норборнеола. Хирсьярви (The configuration of *endo*-dehydro-norborneol and α-norborneol. Hirsjärvi Pekka), Acta Chem. Scand., 1956, 10, № 2, 249—255 (англ.)

Диеновой конденсацией циклопентадиена и винилацетата получен «*эндо*»-дегидронорборнилацетат (I), т. кип. 67,5°/11,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4693, d_4^{20} 1,0502. Гидрирование I со скелетным Ni (65°, 100 *ат*) и последующий гидролиз водно-спирт. р-ром NaOH привели к смеси 75,3% α-(II) и 24,7% β-(III)-норборнеола, т. пл. 142—145° (состав смеси определен изучением ИК-спектра). 73,2 *г* $KMnO_4$ добавляют к смеси 26,6 *г* I, 100 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 500 *мл* воды (2 часа), затем прибавляют 450 *мл* 2 н. NaOH, выдерживают 12 час. и выделяют 5-оксиноркамфорную к-ту (IV), выход 33,9%, т. пл. 169—170° (из воды). Диметиловый эфир IV (V) (получен р-цией Ag-соли IV с CH_3J в эфире), $n^{20}D$ 1,4694. Исследованием ИК-спектра V в CCl_4 установлено наличие в I внутримолекулярной водородной связи. На основании этих данных и способности образовывать внутренний ангидрид IV приписана конфигурация 5-*цис*-оксициклопентан-*цис*-дикарбоновой-1,3 к-ты. Отсюда сделан вывод, что I и II имеют *эндо*-, а III — *экзо*-конфигурацию, предложенные для них ранее, исходя из теоретич. соображений (Alder K., и др., Liebigs Ann. Chem., 1936, **525**, 183; 1940; **543**, 1). Электропроводность водн. р-ров IV при добавлении H_3BO_3 повышается лишь незначительно, по-видимому, вследствие того, что сильная внутримолекулярная H-связь в IV препятствует образованию комплекса с H_3BO_3.

А. Сергеев

54485. К вопросу синтеза третичных спиртов на основе камфоры. II. Осафов В. И., Новиков Н. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2758—2762

Изучено влияние комплексов состава $2C_{10}H_{16}O$-$MgBr_2$ (I) (0,1 моля $MgBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, 0,15 моля камфоры (II)), $2C_{10}H_{16}O \cdot MgJ_2$ (III) (0,15 моля II и 0,1 моля $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$) и $2C_{10}H_{16}O \cdot C_2H_5OMgJ$ (IV) (0,4 моля II, 0,1 моля C_2H_5OMgJ, 12 час.) на выход алкилборнеолов (V) при получении их по Гриньяру. Бромированием продуктов взаимодействия комплексов с RMgJ (VI) установлено, что даже при 36—38° выход V (по сравнению с выходом из II) ниже из I и III и выше из IV. К смеси 0,025 моля I или III (или 0,05 моля II) и 10 *мл* абс. эфира прибавляют (15 мин.) 0,05 моля VI ($R = CH_3$), выдерживают 4 часа или нагревают 18 час., выход V ($R = CH_3$) соответственно 24,3 и 20,6%. К смеси 0,1 моля IV и 50 *мл* абс. эфира прибавляют (4 часа) 0,2 моля VI ($R = C_2H_5$) в 60 *мл* эфира, нагревают 6 час., выход V ($R = C_2H_5$) 30,5 *г* (неочищ.), т. пл. 155°. Приведены йодные числа II, борнеола, изоборнеола, продуктов взаимодействия I — III с VI ($R = CH_3$), II и IV с VI ($R = C_2H_5$), триметилкарбинола, диметилэтилкарбинола, метилпропилизопропилкарбинола и метилэтилгексилкарбинола. Сообщение I см. Ж. общ. химии, 1949, **19**, 1344.

С. Кустова

54486. Синтез алифатических терпеновых спиртов. II. Тетрагидролавандулол и родственные соединения. Китаока (脂肪族テルペンアルコール類の合成. 第2 報. テトラヒドロラバンジユロール およびその關連化合物の合成. 北岡隆吉), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 4, 627—630 (японск.)

Восстановлением диизовалераля (2-изопропил-5-метилгексен-2-аля) (I) по Меервейну-Понндорфу получен изодигидролавандулол (2,6-диметил-5-оксиметилгептен-4) (II); каталитич. восстановление II привело к тетрагидролавандулолу (III). Последний образуется также наряду с C_{10}-альдегидом (IV) при нагревании изоамилового спирта (V) в присутствии Na под давлением (Guerbet, C. r. Acad. sci., 1899, **128**, 511). Окисление III посредством *трет*-бутилхромата приводит к IV, а окисление III посредством $KMnO_4$ — к тетрагидролавандулиловой к-те (VI). При проведении р-ции Гербе с V при обычном давлении образовался 2,6-диметил-5-оксиметилгептен-3 (VII). I получен по Кону (Kohn L., Monatsh. Chem., 1896, **17**, 126) с выходом 34%; 2,4-динитрофенилгидразоны, т. пл. 135—136° и 105—107°; тиосемикарбазон, т. пл. 155—156°. Восстановление I посредством (*изо*-C_3H_7O)$_3$Al в изопропаноле дало II (очищен через фталат), выход 96,5%, т. кип. 101—103°/20 *мм*, 201°/761 *мм*, $n^{30}D$ 1,4489, d_4^{30} 0,8421; ацетат, т. кип. 108,5°/20 *мм*, 211°/765 *мм*, $n^{30}D$ 1,4370, d_4^{30} 0,8758; аллофанат, т. пл. 128—129°. II гидрируют в спирте с PtO_2 до III, т. кип. 104,5—106°/20 *мм*, 205°/753 *мм*, $n^{30}D$ 1,4346, d_4^{30} 0,8320; наряду с III получают углеводород $C_{10}H_{22}$, т. кип. 47,5—50°/20 *мм*, 156°/753 *мм*, $n^{30}D$ 1,4098, d_4^{30} 0,722. Аллофанат III, т. пл. 99—99,5° (из сп.). Р-р 15,5 *г* Na в 174 *г* V нагревают 6 час. при 290—295°; через фталат выделяют III, идентичный вышеописанному. Из маточного р-ра выделяют IV в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 139,5—140°; кроме того из вышекипящей фракции через фталат выделяют спирт $C_{15}H_{22}O$, т. кип. 117,5—119°/5 *мм*, $n^{30}D$ 1,4359, d_4^{30} 0,830; аллофанат, т. пл. 74,5—75,5°. К р-ру 15 *г* CrO_3 в смеси 33 *г трет*-бутанола и 52 *мл* C_6H_6 при 5—7° добавляют 18 *г* III, на другой день добавляют сульфат гидразина, отгоняют летучие с паром, извлекают эфиром, разгонкой выделяют IV, т. кип 82—85°/20 *мм*, $n^{30}D$ 1,4195, d_4^{30} 0,8138. 7,6 *г* III в смеси 14 *г* H_2SO_4 и 70 *мл* воды окисляют 10,4 *г* $KMnO_4$ в течение 10 час., подщелачивают, промывают эфиром, подкисляют, извлекают эфиром, получают 2,7 *г* VI, т. пл. 141—142°/20 *мм*, 237°/750 *мм*, $n^{30}D$ 1,4270, d_4^{30} 0,8886; амид, т. пл. 112—114°; анилид, т. пл. 105—106°. Р-р 29 *г* Na в 335 *г* V нагревают 24 часа при 160—180°, разгонкой выделяют 4,5 *г* VII, т. кип. 101—102,5°/20 *мм*, 202°/759 *мм*, $n^{30}D$ 1,4401, d_4^{30} 0,8308; аллофанат, т. пл. 147—147,5°. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 37738.

Л. Яновская

54487. Изучение антигельминтных. XIV. Синтез 11-норсантонина. XV. Метод синтеза диенонового кольца типа сантонина с помощью SeO_2. XVI. Метод синтеза лактона типа сантонина с помощью SeO_2. XVII. Другой синтез и стереохимия 11-норсантонина. XVIII. Производные лактона сантонина. XIX. Конфигурация при $C_{(11)}$ в ряду сантонинов. Мики, (驅虫藥の研究.第 14 報. 11-Norsantonimの合成. 第 15 報. 二酸化セレンによるサントニン型Dienone 環の新合成法.第 16 報.二酸化セレン によるサントニン型ラクトンの新合成法. 第 17 報. 11-Norsantoninの合成別法と立體化學.第 18 報. サントニンのラクトン環に關する研究.第19報. サントニンの C_{11} 位の立體配置について. 三木章一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 309—417 (японск.)

XIV. Описан синтез 11-норсантонина и его расщепление на оптич. антиподы. 6,2 *г* 11-карбэтокси-3-кето-11-норейсантонен-4-овой к-ты (I) нагревают в вакууме на металлич. бане и перегоняют полученный этиловый эфир 3-кето-11-норейсантонен-4-овой к-ты (II), т. кип. 172°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, красные иглы, т. пл. 162° (из C_6H_6-CH_3OH). 5 *г* II в 30 *мл* CH_3OH и 2 *г* KOH кипятят 1 час на водяной бане, затем встряхивают с эфиром и водой. Водн. слой подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, получают свободную к-ту (III), т. пл. 139°. 1,1 *г* 3-кето-11-эпиизоейсантонен-4-овой к-ты в 100 *мл* CCl_4 и 0,8 *г* $(CH_2CO)_2NBr$ кипятят 30 мин. при освещении, затем упаривают и получают 6-бромпроизводное (IV), т. пл. 135° (разл.; из $CH_3COOC_2H_5$). 0,5 *г* IV в 10 *мл* диоксана и 0,5 *г* KOH нагревают 1 час, затем удаляют диоксан. Из остатка экстрагируют эфиром лактон 6β-окси-3-кето-11-норейсантонен-4-овой к-ты (V), масло; 2,4-динитрофенилгидразон, красно-оранжевые иглы, т. пл. 228°. К 2,5 *г* IV в 200 *мл* эфира добавляют по каплям 3,7 *г* Br_2 в 37 *мл* CH_3COOH; промывают водой. После удаления

эфира получают 2,6-дибромпроизводное (**VI**), т. пл. 122° (из CH_3OH). Аналогично 0,2 *г* **V** дают 0,07 *г* лактона 2-бром-6β-окси-3-кето-11-норейсантонен-4-овой к-ты (**VII**), т. пл. 107—112° (разл.); 3 *г* **VI** в 100 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 размешивают 1 час и получают **VII**, т. пл. 107—112° (из CH_3OH). 0,5 *г* **VII** в 40 *мл* C_6H_6 и 2 *г* $(CH_3)_2NH$ выдерживают 16 дней при 37°; затем промывают водой и упаривают в вакууме, получают диметиламид 6β-окси-3-кето-11-норейсантонадиен-1,4-овой к-ты (**VIII**), выход 0,3 *г*, т. пл. 130° (из C_6H_6). 0,3 *г* **VIII** в 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают при 120° 1 час, экстрагируют эфиром, промывают р-ром Na_2CO_3 и водой, получают 11-норсантонин (**IX**), выход 0,1 *г*, т. пл. 123° (из CH_3OH), λ 2430 A; 42 *мг* **IX** нагревают с 55%-ной H_2SO_4 (50°, 2 часа); р-р подщелачивают и получают десмотропо-11-норсантонин (**X**), т. пл. 212° (из CH_3OH), λ 2900 A. 0,2 *г* **VIII** и 0,5 *г* KOH в 3 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, промывают Na_2CO_3, получают **IX**, т. пл. 123°. Содовый промывной р-р подкисляют HCl (к-той) и упаривают, получают 11-норсантониновую к-ту, т. пл. 182° (из $CH_3COOC_2H_5$). 10 *г* DL-**III**, 20 *г* бруцина и 15 *мл* CH_3OH после стояния дают соль бруцина, т. пл. 110° (из CH_3OH), $[\alpha]^{32}D$ 7,5°. Соль растворяют в $CHCl_3$ и 10%-ном NaOH. Водно-щел. слой подкисляют HCl (к-той), экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, упаривают и получают D-**III**, т. пл. 155° (из $CH_3COOC_2H_5$), $[\alpha]^{32}D$ 115°; 1 *г* D-**III** с 2 молями Br_2 дает оптически активный дибромид, который при лактонизации и обработке $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3CO)_2O$ дает L-**IX**, выход 0,07 *г*, т. пл. 115°, $[\alpha]^{27}D$ — 134°. L-**IX** с 55%-ной H_2SO_4 дает D-десмотропо-11-норсантонин, т. пл. 222°, $[\alpha]^{27}D$ 147,6°; 50 *мг* D-**X** в 5 *мл* CH_3COOH кипятят 4 часа с 0,2 *г* Zn, упаривают, экстрагируют эфиром и р-ром Na_2CO_3. Водн. слой покисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром 1-десмотропо-11-норсантоновую к-ту (**XI**), т. пл. 111°, $[\alpha]^{19}D$ — 60°. Приведены ИК-спектры 11-норсантонина, сантоновой и 11-норсантоновой к-т.

XV. К 1 *г* 3-кето-11-эпиейсантонен-4-овой к-ты (**XII**) в 100 *мл* эфира добавляют по каплям 0,7 *г* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, затем упаривают и получают 2,6-дибромпроизводное (**XIII**), т. пл. 145° (разл.; из $CH_3COOC_2H_5$). Из маточного р-ра выделяют 0,4 *г* непрореагировавшего **XII**, т. пл. 130--135°. 1,5 *г* **XII** в 20 *мл* CH_3OH с 2 каплями конц. H_2SO_4 выдерживают 12 час., CH_3OH удаляют в вакууме, встряхивают с эфиром и р-ром Na_2CO_3, эфирный слой перегоняют и получают метиловый эфир **XII** (**XIV**), выход 1,5 *г*, т. кип, 172°/2 *мм*. 4 *г* **XIV** в 20 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *г* SeO_2 и 1 *мл* воды кипятят 30 мин., удаляют Se, затем отгоняют в вакууме CH_3COOH, получают метиловый эфир 3-кето-11-эпиейсантонадиен-1,4-овой к-ты, выход 1,7 *г*, т. кип. 172—175°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), красные иглы, т. пл. 218° (из C_6H_6-CH_3OH). 10 *г* 3-кетоейсантонен-4-нитрила в 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 30 мин. с 5 *г* SeO_2 и 2,5 *мл* воды и обрабатывают, как описано выше получают 3-кетоейсантонадиен-1,4-нитрил, выход 5 *г*, т. кип. 175—185°/3 *мм*; ДНФГ, красные иглы, т. пл. 119° (из C_6H_6-CH_3OH). 7 *г* метилового эфира 11-циано-3-кетоейсантонен-4-овой к-ты (**XV**), 30 *мл* CH_3COOH, 3,5 *г* SeO_2 и 2 *мл* воды (кипячение 45 мин., далее как обычно) дают метиловый эфир 11-циано-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты (**XVI**), т. кип. 210°/2 *мм*; ДНФГ, красные листочки, т. пл. 190°. 2,5 *г* **XVI** в 10 *мл* CH_3OH и 2 *г* KOH кипятят 30 мин. обрабатывают как обычно, получают свободную к-ту, т. пл. 198° (разл.). 5 *г* 11-этоксикарбонил-6α-окси-3-кетоейсантонен-4-овой к-ты в 20 *мл* CH_3COOH, 2,5 *г* SeO_2 и 1 *мл* воды кипятят 30 мин., обрабатывают как обычно, получают лактон 11-этоксикарбонил- 6α-окси-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты, выход 1,5 *г*, т. кип. 220°/2 *мм*, который омылением и декарбоксилированием переводят в DL-α-сантонин. К 35 *г* этилового эфира 11-этоксикарбонил-3-кетоейсантонен-4-овой к-ты (**XVII**) в 20 *мл* эфира добавляют по каплям 20 *г* Br_2; р-р промывают водой и р-ром Na_2CO_3, эфир удаляют. Остаток с 80 *мл* пиколина кипятят 4 часа на металлич. бане, р-ритель удаляют. Остаток растворяют в эфире, промывают разб. H_2SO_4 и перегоняют, получают этиловый эфир 11-этоксикарбонил-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты (**XVIII**), выход 25 *г*, т. кип. 200—215°/4 *мм*, т. пл. 67° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 190° (из C_6H_6-CH_3OH). 3,5 *г* **XV** в 70 *мл* эфира и 3 *г* Br_2 (кипячение 30 мин.) дают метиловый эфир 2,6-дибром-11-циано-3-кетоейсантонен-4-овой к-ты, т. пл. 160°. 90 *г* **XVII** в 400 *мл* лед. CH_3COOH, 45 *г* SeO_2 и 25 *мл* воды кипятят 45 мин., Se и CH_3COOH удаляют. Остаток выдерживают с $CHCl_3$ и CH_3OH, получают соединение $C_{20}H_{26}O_5Se$ (**XIX**), т. пл. 208—209°; перегонкой в вакууме **XIX** получают 2,9 *г* масла; ДНФГ, т. пл. 187°, идентифицирован с ДНФГ **XVIII** по пробе смешения.

XVI. Изучалась возможность применения новой р-ции: кипячение гомолога 3-кетоейсантонадиеновой-1,4 к-ты в лед. CH_3COOH с SeO_2 приводит к гидроксилированию в $C_{(6)}$-положение с побочной р-цией лактонизации и дает *транс*-лактон, подобный сантонину. Установлено, что при применении $Hg(COOCH_3)_2$ вместо SeO_2 получают *цис*-лактоновое соединение. Смесь (**XIXa**) 0,5 *г* 3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты и ее 11-эпимера, 80 *мл* CCl_4 и 0,5 *г* $(CH_2CO)_2NBr$ кипятят 1 час и фильтруют. Фильтрат упаривают и получают некристаллич. кислое в-во (**XIXб**). 0,3 *г* **XIXб** в 10 *мл* $(CH_3)_2CO$ и 20 *мл* 20%-ного Na_2CO_3 кипятят 1 час, встряхивают с водой и эфиром, водн. слой подкисляют HCl (к-той), экстрагируют эфиром, упаривают и получают 3-кетоейсантонатриен-1,4-овую к-ту (**XX**), т. пл. 115° (разл.; из C_6H_6-петр. эф.). 0,05 *г* **XX** в 3 *мл* коллидина кипятят 1 час, экстрагируют эфиром, промывают Na_2CO_3 и водой, получают 6-этил-3,7,8,9-тетрагидро-3-кетонафталин (**XXI**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 195° (из C_6H_6-CH_3OH); 5 *г* 3-кетоейсантонадиено-1,4-нитрила в 50 *мл* CH_3COOH, 2,5 *г* SeO_2 и 1 *мл* воды кипятят 5 час., Se и CH_3COOH удаляют. Остаток в C_6H_6 промывают р-ром Na_2CO_3. После удаления C_6H_6 получают DL-α-сантонин, т. пл. 180°, и DL-β-сантонин. Аналогично 0,5 *г* 11-циано-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты, 10 *мл* CH_3COOH, 0,5 *г* SeO_2 и 0,2 *мл* воды дают лактон 11-циано-6α-окси-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты (**XXII**), т. пл. 190°. 0,1 *г* **XXII** в 1 *мл* CH_3OH, 0,1 *г* KOH и 1 *мл* воды нагревают и экстрагируют эфиром лактон 11-карбокси-6α-окси-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты (**XXIIa**), т. пл. 186°. 0,02 *г* **XXIIa** в 0,1 *мл* коллидина (кипячение 1 мин.) дают DL-α-сантонин, т. пл. 181° (из CH_3OH). 6 *г* **XIXa** в 10 *мл* CH_3COOH, 20 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 100 *мл* CH_3COOH кипятят 8 час., удаляют р-ритель. Остаток в эфире промывают Na_2CO_3 и водой, получают 0,1 *г* лактона 6β-окси-3-кето-11-эпиейсантонадиен-1,4-овой к-ты (DL-сантонин D), т. пл. 185°.

XVII. 1 *г* **III** в 10 *мл* CH_3OH и 1 *мл* конц. H_2SO_4 выдерживают 12 час., встряхивают с эфиром и водой. Эфирный слой промывают р-ром Na_2CO_3 и перегоняют. Получают метиловый эфир **III** (**XXIII**), т. кип. 170°/2 *мм*; ДНФГ, красно-оранжевые иглы, т. пл. 185° (из C_6H_6-CH_3OH). 28 *г* **XXIII** в 120 *мл* лед. CH_3COOH, 10 *г* SeO_2 и 5 *мл* воды кипятят 45 мин., р-ритель удаляют. Остаток в C_6H_6 промывают р-ром Na_2CO_3 и

перегоняют, получают метиловый эфир 3-кето-11-норейсантонадиен-1,4-овой к-ты (**XXIV**), выход 9 *г*, т. кип. 198° 6 *мм*; ДНФГ, красный, т. пл. 195°. 8 *г* **XXIV** в 4 *г* KOH и 30 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, встряхивают с эфиром и водой, водн. слой подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют $CH_3COOC_2H_5$, получают DL-дезокси-11-норсантоновую к-ту (**XXV**), выход 0,5 *г*, т. пл. 194°. 2 *г* **XXV** в 10 *мл* CH_3COOH, 1,5 *г* SeO_2 и 0,5 *мл* воды кипятят 6 час., экстрагируют эфиром DL-11-норсантонин (**XXVI**), выход 0,1 *г*. Из водн. слоя получают 1 *г* непрореагировавшего **XXVI**. 0,2 *г* **XXVI** в 3 *мл* CH_3OH с 3 каплями лед. CH_3COOH и 0,1 *г* Zn-пыли нагревают 5 мин., встряхивают с эфиром и водой. Эфирный слой промывают р-ром Na_2CO_3, а водн. слой подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, получают 0,1 *г* **XXV**, т. пл. 194°. 20 *мг* L-**IX** в 40 *мл* CH_3OH, 0,5 *мл* CH_3COOH и 0,1 *г* Zn-пыли нагревают 10 мин. на водяной бане. Продукт р-ции в эфире встряхивают с р-ром Na_2CO_3. Водн. слой подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, получают L-3-кето-11-норейсантонадиен-1,4-овую к-ту, т. пл. 218°, $[\alpha]^{24}D$ — 84°.

XVIII. 5 *г* L-α-сантонина (**XXVII**) в 35 *мл* 1 н. NaOH и 10 *мл* CH_3OH нагревают на водяной бане, охлаждают, затем добавляют по каплям 40 *мл* 1 н. CH_3COOH и небольшое кол-во CH_3OH, получают 4,5 *г* L-α-сантоновой к-ты (**XXVIII**), выход 4,5 *г*, т. пл. 147° (разл.), $[\alpha]^{31}D$ — 25,1°; 0,5 *г* DL-**XXVII** в 10 *мл* 10%-ного NaOH и 5 *мл* CH_3OH нагревают, фильтруют с углем, к фильтрату добавляют по каплям 7 *мл* 30%-ной CH_3COOH, получают DL-**XXVIII** (**XXIX**), т. пл. 102° (разл.); 0,2 *г* DL-β-сантонина в 3 *мл* CH_3OH и 3 *мл* 15%-ного KOH нагревают, фильтруют с углем, фильтрат обрабатывают 2,5 *мл* 30%-ной CH_3COOH, получают DL-β-сантоновую к-ту (**XXX**), т. пл. 141° (разл.). 0,1 *г* сантонина C (лактон DL-6β-окси-3-кетоейсантонадиен-1,4-овой к-ты) в 5 *мл* 10%-ного NaOH и 1 *мл* CH_3OH обрабатывают при охлаждении 8 *мл* 10%-ной CH_3COOH и экстрагируют эфиром маслянистую DL-6β-окси-3-кетоейсантонадиен-1,4-овую к-ту (DL-сантоновая к-та C) (**XXXI**). λ 2430 A. Аналогично сантонин *D* дает 11-эпимер **XXXI** (DL-сантоновая к-та *D*), т. пл. 186° (разл.), $\lambda_{макс}$ 2430 A. 3 *г* **XXVIII** в 50 *мл* C_6H_6 размешивают 8 час. с 2 *г* Ag_2O, затем размешивают 15 час. с 3 *г* CH_3J, фильтруют, фильтрат обрабатывают петр. эфиром, получают метиловый эфир **XXVIII**, т. пл. 117,5°, $[\alpha]^{31}D$ — 21,5°. 1 *г* амида к-ты **XXVIII** в 7 *мл* C_5H_5N при 0° выдерживают 12 час. с 0,8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и выливают в воду, содержащую HCl, экстрагируют эфиром и перегоняют, получают L-α-сантонитрил, выход 0,7 *г*, т. пл. 133°, $[\alpha]^{31}D$ — 69,9°; нагревают 0,12 *г* **XXVIII** и 0,23 *г* бруцина в 3 *мл* CH_3OH. После стояния получают бруциновую соль **XXVIII** $C_{38}H_{46}O_8N_2 \cdot 1,5H_2O$, т. пл. 118° (разл.; из CH_3OH). 2,3 *г* **XXIX**, 4 *г* бруцина и 5 *мл* CH_3OH нагревают, оставляют стоять, получают бруциновую соль **XXIX**, т. пл. 116° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ — 38,2°; продукт р-ции встряхивают с р-ром Na_2CO_3 и $CHCl_3$. Водн. слой подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, получают 0,2 *г* **XXVII**, т. пл. 170°. 0,2 *г* сантонина C в 5 *мл* CH_3OH с 0,5 *г* Zn-пыли и 0,2 *мл* CH_3OH нагревают 5 мин., экстрагируют эфиром, встряхивают с р-ром Na_2CO_3, водн. слой подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, получают DL-3-кетоейсантонадиен-1,4-овую к-ту (**XXXII**), выход 0,1 *г*, масло, λ 2420 A. 2 *г* сантонина *D* в 200 *мл* CH_3OH, 1 *г* Zn-пыли и 1 *мл* CH_3COOH нагревают 5 мин. на водяной бане, обрабатывают как описано выше, получают 11-эпимер **XXXII**, т. пл. 147°; 0.1 *г* **XXXII** в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 капли конц. H_2SO_4 выдерживают 1 час., выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром. Эфирный слой экстрагируют 5 *мл* 10%-ного NaOH, подкисляют HCl (к-той) и экстрагируют эфиром, получают DL-α-десмотропосантоновую к-ту, т. пл. 155°. Сантонины, являющиеся *транс*-изомерами, не реагируют с Zn-пылью в этих условиях. Обсуждается механизм восстановительного расщепления сантонинов. Приведена кривая ИК-спектра метилового эфира **XXVIII**.

XIX. Обсуждается пространственная форма положения C_{11} на основании следующих фактов: скорость лактонизации α-сантониновой и β-сантониновой к-т различна, при декарбоксилировании 11-карбоксисантонина образуется исключительно α-сантонин, лактоновое кольцо в сантонине в стерич. отношении идентично с кольцом-*D* в стероидах. На основании конформационного анализа разрешен вопрос относительно строения сантонина. К 0.1 *г* **XXIX** в 30 *мл* эфира добавляют по каплям CH_2N_2 (из 5 *г* $NH_2CON(NO)CH_3$) в эфире, выдерживают 3 часа, промывают водой и Na_2CO_3. После удаления эфира получают DL-α-сантонин, т. пл. 180°. **XXX** в аналогичных условиях дает маслянистый продукт $C_{16}H_{22}O_4$ (метиловый эфир **XXX**). Таким образом скорость лактонизации **XXX** и **XXIX** различна. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 4575.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 4, 2518, 2519; 2520; 2521

K. Kitsuta

54488. **Сантонин и родственные соединения. X. Получение и бромирование — дегидробромирование *цис* и *транс*-4,9-диметилдекалонов-3. Янагита, Футаки** (Santonin and related compounds. X. Preparation and bromination — dehydrobromination of *cis*-and *trans*-4,9-dimethyl-3-decalones. Yanagita Masaiti, Futaki Reiji), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 949—957 (англ.)

3-кето-4-метил-9-дихлорметил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталин (**I**) при каталитич. гидрировании дает 4-метил-9-дихлорметилдекалон-3 в виде смеси изомеров, один из которых (**II**) при восстановлении Na во влажном эфире переходит в 4,9-диметилдекалол-3 (**III**) (вероятно, Э-OH). Окислением **III** получают *транс*-4,9-диметилдекалон-3 (**IV**), идентичный с продуктом, полученным ранее гидрированием 3-кето-4,9-диметил-Δ^4-октагидронафталина (**V**) (Gunstone, Heggie, J. Chem. Soc., 1952, 1437) и принятым ошибочно за *цис*-изомер **IV** (**VI**). Смесь **IV** и **VI** удается разделить обработкой с $(COOC_2H_5)_2$, который реагирует преимущественно с **IV**. При бромировании **IV** дает *транс*-4-бром-4,9-диметилдекалон-3 (**VII**), а при применении 2 *экв* брома — *транс*-2,4-дибром-4,9-диметилдекалон-3 (**VIII**). Дегидробромирование **VII** и **VIII** приводит соответственно к **V** или к 3-кето-4,9-диметил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталину (**IX**), переходящему при нагревании с $(CH_3CO)_2O$-H_2SO_4 в 1,4-диметил-*ar*-тетралон (**X**). Строение **X** подтверждено встречным синтезом из метилового эфира *o*-ксиленола (**XI**), образующего при конденсации с янтарным ангидридом (**XII**) по Фриделю — Крафтсу β-(2,5-диметил-4-метоксибензоил)-пропионовую к-ту (**XIII**). Восстановлением **XIII** по Клемменсену получают γ-(2,5-диметил-4-метоксифенил)-масляную к-ту (**XIV**), переходящую при циклизации с конц. H_2SO_4 в смесь 1-кето-7-окси-5,8-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**XV**) и его метилового эфира (**XVI**). Восстановление **XVI** по Клемменсену приводит к метиловому эфиру **X** (**XVII**). Бромированием **VI** получены монобром-(**XVIII**) и дибромпроизводные, которые при дегидробромировании с γ-коллидином (**XIX**) дают соответственно **V** и **IX**, откуда следует, что **VI** также как и **IV** бромируются в первую очередь при C(4). Конфигурация **IV** подтверждена его образованием при каталитич. гидрировании известного *транс*-3-кето-4-оксиметилен-9-метил-$\Delta^{1,4}$-гексагидронафталина (**XX**), а конфигурация **VI** — его превраще-

нием через 2-оксиметиленовое производное (**XXI**), в *цис*-2,4,9-триметилдекалон-3 (**XXII**), полученный встречным синтезом из *цис*-2,9-диметилдекалона-3 (**XXIII**). Вероятно, 4-CH_3-группа в **VI** α-ориентирована (*транс*- по отношению к ангулярной CH_3-группе). Распространение полученных данных на стереохимию тетрагидросантонинов (**XXIV**) показывает, что α-**XXIV** является вероятно, производным, *транс*-декалона, а не *цис*-кетоном, как предполагалось ранее (см. сообщение IX. РЖХим, 1957, 41236); γ-**XXIV** представляет собой *цис*-изомер. Нафтол-2-альдегид-1 (100 *г*) при гидрировании со скелетным Ni в спирте (50—60°, 5 *ат*, 2 часа, затем 100—110°, 100 *ат*, 5 час.) дает 1-метил-*ar*-тетралол-2α (**XXV**), выход 57%, т. пл. 113° (из петр. эф.-бзл.), и 1-метилдекалол-2(?), выход 15%, т. кип. 130—136°/10 *мм*. 15 *г* **I** [получен из **XXV** по ранее описанному методу (Harukawa, Ishikawa, J. Pharmac. Soc. Japan, 1950, **70**, 48) с выходом 13%] гидрируют с Pd/C до **II**, выход 60%, т. пл. 66° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 193—193,5° (из сп.). **II** не изменяется при 160—170° (30 мин.) или при стоянии (12 час.) в среде конц. H_2SO_4. 4 *г* **II** восстанавливают Na во влажном эфире до **III**, выход 88%, т. кип. 105—106°/5 *мм*; *n*-нитробензоат, т. пл. 107—108° (из сп.). К р-ру 0,66 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 0,6 *мл* конц. H_2SO_4 в 70 *мл* воды добавляют 1 *г* **III**, смесь перемешивают 3 часа при 20° и 1 час при 55°, перегонкой с паром выделяют смесь продуктов, из которой выделяют ДНФГ **IV**, выход 70%, т. пл. 186° (из CH_3OH). Смесь 1,26 *г* ДНФГ **IV**, 10 *мл* пировиноградной к-ты и 60 *мл* 50%-ной CH_3COOH нагревают 3 часа при 100°, подщелачивают, с паром отгоняют **IV**, выход 83%, т. кип. 98—99°/3 *мм*. **IV** не изменяется при кипячении с 2%-ным метанольным NaOH (30 мин.) или при стоянии в среде конц. H_2SO_4 (12 час.). При гидрировании с Pd/C 14,1 *г* **V** дают смесь в-в (**XXVI**), выход 98%, т. кип. 108—110°/6 *мм*, из которой получены ДНФГ **IV**, выход 26% и немного ДНФГ **VI**, т. пл. 160° (из сп.). К р-ру 3,95 *г* Na в 10 *мл* абс. спирта добавляют при охлаждении (15 мин.), 3,95 *г* **XXVI** и затем (10 мин.) 3,8 *г* $(COOC_2H_5)_2$, перемешивают 2 часа (охлаждение), выдерживают 12 час. при 20°, разбавляют водой, подкисляют, экстрагируют эфиром. Эфир. р-р экстрагируют водн. $NaHCO_3$ и 5%-ным NaOH. При нагревании водн. экстрактов (100°, 2,5 часа) образуется масло, из которого выделяют 2,2 *г*. **IV** $n^{25}D$ 1,4915; семикарбазон (СКЗ), т. пл. 183° (из сп.) Из эфир. р-ра получают **VI**, выход 0,74 *г*, т. кип. 95—100°/3 *мм*. $n^{25}D$ 1,4911; СКЗ, т. пл. 208—210° (из сп.). При гидрировании с Pd/C в CH_3OH (2 часа) 0,18 *г* **XX** дают 0,13 *г* **IV** восстанавливают Li (0,3 *г*) в жидком NH_3, из продукта р-ции (0,5 *г*) (выделяют перегонкой с паром) получают ДНФГ **IV**. 1 *г* *цис*-9-метилдекалона-3 обрабатывают 2,2 *мл* $CHOOC_2H_5$ в присутствии C_2H_5ONa по ранее описанному методу (Woodward и др., 1952, **74**, 4223); гидрированием продукта р-ции (1 *г*) с Pd/C, получают **XXIII**, выход 91%, т. кип. 105—108°/6 *мм*; ДНФГ, т. пл. 164—165° (из сп.). Формилированием и гидрированием в вышеуказанных условиях **XXIII** (0,6 *г*) превращают в **XXII** (0,23 *г*), т. кип. 105—106°/5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 173—174° (из сп.) Аналогично 0,5 *г* **V** переводят через **XXI** (выход 88%) к **XXII**, выход 87%. 0,1 *г* **IV** бромируют (0,1 *г* Br_2), неочищ. бромид (**XXVII**) нагревают с 0,5 *мл* хинолина (150—160°, 10 мин.), из продукта р-ции (выход 50%, т. кип. 145—150° (т-ра бани) 5 *мм*) получают ДНФГ **V** в виде двух модификаций с т. пл. 198—200° (из лед. CH_3COOH) и 210—211° (из этилацетата). При кипячении **XXVII** (из 0,15 *г* **IV**) и 1 *мл* **XIX** получают **V** с выходом 33%. В тех же условиях 0,2 *г* **VI** дают с колич. выходом **XVIII**, который при обработке **XIX** переходит в **V**, выход 0,05 *г*. Смесь **XXVII** (из 0,3 *г* **IV**), 0,4 *г* безводн. CH_3COONa и 2,5 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 3 часа при 100°, выливают в воду, экстрагируют эфиром, эфир. р-р промывают 10%-ным Na_2CO_3 и 5%-ным NaOH, разгонкой выделяют **V** с выходом 60%. Из щел. р-ра после подкисления извлекают эфиром масло, содержащее, вероятно, 4,9-диметилдекалиндион-2,3 (**XXVIII**) Р-р **XXVII** (из 0,1 *г* **IV**), 0,15 *г* 2,4-динитрофенилгидразона и 0,3 *мл* конц. H_2SO_4 в CH_3OH, выдерживают 2 часа при 20°, выливают в воду и выделяют ДНФГ **V**, выход 60%. К 0,5 *г* **IV** в лед. CH_3COOH или $CHCl_3$ добавляют 2,1 *экв* Br_2, полученный дибромид (**XXIX**) кипятят 50 мин. с 4 *мл* **XIX**, из продукта р-ции (выход 28%, т. кип. 145—150° (т-ра бани) 6 *мм*) получают ДНФГ **IX**, т. пл. 226—227° (из *н*-C_4H_9OH, очищен хроматографированием на Al_2O_3, вымывают CCl_4). Аналогично из 0,5 *г* **VI** получен **IX** с выходом 13%. При обработке **XXIX** (из 0,3 *г* **IV**) 2 *мл* хинолина (как **XXVII**) получают смесь **IX** и **V**, выход 36%. **XXIX** (из 0,5 *г* **IV**) обрабатывают 1,5 *г* CH_3COONa в 5 *мл* лед. CH_3COOH (как **XXVII**). Продукт разделяют на нейтр. (0,53 *г*) и кислую фракцию (0,03 *г*), содержащую **XXVIII** (?). Для удаления енолацетата **XXVIII** нейтр. фракцию кипятят 30 мин. с 3 *мл* 1%-ного метанольного KOH, после обычной обработки выделяют 0,05 *г* **XXVIII** (?) и 0,13 *г* смеси **V** и **IX**. Р-р 0,05 *г* **IX** в 3,3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют к 0,18 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, смесь выдерживают 2 дня при 20°, продукт р-ции (0,05 *г*) нагревают (100°) с 6 *мл* спирта, содержащего 0,5 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфир. р-р обрабатывают 20%-ным KOH, водн. слой подкисляют, эфиром извлекают **X**, выход 0,02 *г*, т. пл. 101—103° (из бзл.-петр. эф.). К смеси 4,1 *г* **XII** и 5,27 *г* **XI** добавляют при 30—40° 13 *г* $AlCl_3$, перемешивают 2 часа при 40—45°, выделяют **XIII**, выход 93%, т. пл. 132° (из разб. сп.). 8,3 *г* **XIII**, 20 *мл* толуола, 24 *г* Zn-амальгамы, 15 *мл* воды и 35 *мл* конц. HCl кипятят 6 час., добавляя через час по 5 *мл* конц. HCl; получают **XIV**, выход 91%, т. пл. 103° (из сп.). 6 *г* **XIV** добавляют порциями к 30 *мл* конц. H_2SO_4, смесь нагревают 10 мин. при 70°; выделяют **XVI**, выход 88%, т. пл. 63° (из бзл.-петр. эф.), и **XV**, выход 7%, т. пл. 174—175° (из разб. сп.). 4,82 *г* **XVI** восстанавливают по Клемменсену (как **XIII**) до **XVII**, выход 80%, т. кип. 130°/4 *мм*, т. пл. 39° (из сп.). Р-р 2 *г* **XVII** в 9 *мл* лед. CH_3COOH и 20 *мл* 48%-ной HBr кипятят 3 часа; получают **X**, выход 77%. Приведены данные об УФ-спектрах **II**, **IX**, СКЗ **IV** и **VI**, ДНФГ **IX** и об ИК-спектрах **IV** и **VI**.

Л. Бергельсон

54489. Сесквитерпеноиды. Часть VIII. Строение пиретрозина. Бартон, Мейо (Sesquiterpenoids. Part VIII. The constitution of pyrethrosin. Barton D. H. R., Mayo P. de), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 150—158 (англ.)

Предложена ф-ла для сесквитерпеноида пиретрозина (**I**), выделенного из *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Thoms, Ber. deut. pharm. Ges., 1891, **I**, 241) и образующегося в качестве побочного продукта при приготовлении экстракта пиретрума. Судя по УФ-спектру, **I** содержит γ-лактонное кольцо, CH_3COO-группу и две C=C-связи и не содержит OH-группу, что подтверждается отсутствием дейтерообмена при нагревании **I** с D_2O и неспособностью **I** ацетилироваться. При гидрировании с PtO_2 в спирте **I** дает тетрагидропроизводное, при избирательном гидрировании **I** над Pd/C образуются дигидропиретрозин (**II**) и изодигидропиретрозин (**III**). Судя по ИК-спектру, **II** содержит насыщ. γ-лактонное кольцо, УФ-спектр **III** показывает, что в нем, по-видимому, содержится непредельная γ-лактонная группировка. При озонировании **I** выделены HCOH, HCOOH и CH_3COOH, что указывает на наличие в **I** группировки (**IV**). Попытка ацетили-

рования I кипячением с $(CH_3CO)_2O$ и n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ приводит к ацетату (V) циклопиретрозина (VI), также содержащему группировку IV (подтверждается УФ-спектром и образованием CH_2O при озонолизе). Гидрирование V с Pd/C приводит к ацетату (VII) дигидроциклопиретрозина (VIII), переходящему при гидрировании с Pt в CH_3COOH в ацетат тетрагидропиретрозина (IX). При окислении CrO_3 VIII дает ацетат (X) 8-окси-1-кетосантен-3-олида-6,12 (XI) (о номенклатуре см. РЖХим, 1957, 30768), переходящий при бромировании в ацетат 8-окси-2-бром-1-кетосантадиен-2,4(15)-олида-6,12 (XII). При щел. гидролизе X образуется наряду с XI (в виде смеси двух стереоизомеров (XIa) и (XIб), отличающихся конфигурацией при C_{11}) и 8-окси-1-кетосантен-2-олидом-6,12 (XIII). Окис-

VI, VIII R = <H, OH; **X** R = O; **VI** R′ = CH_2, **VIII, X** R′ = <CH_3, H

ление XIa CrO_3 и последующее омыление приводят к 1,8-дикетосантадиен-4,6-овой к-те (XIV), полученной также окислением Ψ-сантонина (XV). При окислении I CrO_3 в CH_3COOH выделены ацетат 8-окси-1-кетосантадиен-3,11(13)-олида-6,12 (XVI) и 8-ацетат 4,8-диокси-1-кетосантен-11(13)-олида-6,12 (XVII), образующих при каталитич. гидрировании соответственно X и 8-ацетат-4,8-диокси-1-кетосантанолида-6,12 (XVIII). Дегидратация XVIII приводит к ацетату 8-окси-1-кетосантен-4(15)-олида-6,12 (XIX) с экзоциклич. CH_2-группой (ИК-спектр). При дегидрировании V с Pd/C получают хамазулен. Чистый I не плавится ниже 360°, $[\alpha]D$ −31° (c 1,73). I гидрируют с 5%-ный Pd/C в этилацетате, до поглощения 1 моля H_2, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-петр. эфир (1 : 1) вымывают II, т. пл. 156—159°, $[\alpha]D$ −23° (c 0,98), а вымыванием C_6H_6 выделяют III, т. пл. 205—208°, $[\alpha]D$ −76° (c 0,89). Смесь 0,5 *г* I и 16 *мл* $(CH_3CO)_2O$, содержащего n-$CH_3C_6H_4SO_3H$, кипятят 1 час, продукт р-ции фильтруют (в C_6H_6-петр. эф.; 7 : 3) через Al_2O_3 и получают V, т. пл. ~ 175° (из этилацетата-петр. эф.). $[\alpha]D$ +60° (c 1,41). V гидрируют с Pd/C в этилацетате (1 моль H_2) до VII, т. пл. 183—185° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +74° (c 0,77). При гидрировании VII с PtO_2 в CH_3COOH получают IX, т. пл 221—223° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +24° (c 0,98). Гидролиз 350 *мг* VII (водно-спирт. р-р $NaHCO_3$, 100°, 3 часа) приводит к VIII, выход 280 *мг*, т. пл. 207—208° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$+95° (c 0,64). VIII окисляют CrO_3 в 0,05 н. CH_3COOH (20°, 3 мин.) до X, т. пл. 164—165° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +123° (c 1,1). 100 *мг* I и 20 *мл* 0,25 н. $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH выдерживают 12 час. при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью эфир-C_6H_6 (1 : 4) вымывают XVII, т. пл. ~ 180—185° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ −82° (c 0,96). К смеси 2,7 *г* I и 180 *мл* 0,35 н. р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в 85%-ной CH_3COOH добавляют 70 *мл* 6 н. H_2SO_4 (20°, 8 мин.), продукт хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6-эфир (19 : 1) вымывают XVI, выход 0,3 *г*, т пл.~175° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +103° (c 0,76). XVII гидрируют с 5%-ным Pd/C в этилацетате до XVIII, т. пл. 169—171° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ −34° (c 1,07). К смеси 65 *мг* XVII и 5 *мл* пиридина добавляют 0,4 *мл* $SOCl_2$ (0°, 5 мин.), получают XIX, т. пл. 140—143° (из этилацетата-эф.-петр. эф.), αD +64° (c 0,91). 64 *мг* X в 2 *мл* 1 н. NaOH нагревают 15 мин. при 100°, продукт р-ции хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6-эфир (9 : 1) вымывают XIII, т. пл 164—165° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +142° (c 0,64), а вымыванием смесью C_6H_6-эфир (7 : 3) выделяют XIa, т. пл. 255—260° (разл., из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +256° (c 0,82); ацетат XIa, т. пл. 190—191° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +234° (c 0,76). 300 *мг* X подвергают гидролизу, как указано выше, XIa выделяют кристаллизацией продукта р-ции из этилацетата, маточный р-р хроматографируют на силикагеле. Смесью C_6H_6-эфир (4 : 1) вымывают XIб, т. пл. 169—172° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +121° (c 0,93). 143 *мг* X бромируют в $CHCl_3$ (20°, 1 час); фильтрованием продукта р-ции через Al_2O_3 (в C_6H_6-эфире 9 : 1) выделяют XII, т. пл. 235—236° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]D$ +306° (c 1,94). 2 *г* XV в 25 *мл* CH_3COOH окисляют CrO_3 (20°, 6 час.) до 1,8-дикетосантен-4-олида-6,12 (XX), выход 1,04 *г*, т. пл. 134—135° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]D$ −137° (c 1,65). 100 *мг* XX в 3 *мл* 2 н. NaOH выдерживают 3 мин. при 20°, добавляют 150 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина (XXI) в 10 *мл* 6 н. H_2SO_4, нагревают 1 час при 100°, продукт р-ции хроматографируют на бентоните-целите. Смесью $CHCl_3$-спирт вымывают *бис*-2,4-динитрофенилгидразон XIV (XIVa), т. пл. 278—279° (разл.), $[\alpha]D$ +1550 ± 50°. Метиловый эфир XIVa, т. пл. 255—258° (из этилацетата). 75 *мг* XIa и 40 *мг* CrO_3 в 20 *мл* CH_3COOH выдерживают 1,5 часа при 20°, продукт обрабатывают NaOH в спирте и затем XXI; получают XIVa, $[\alpha]D$ +1400° ± 200° (c 0,024). 530 *мг* VII и 5 *мл* 1,5 н. NaOH нагревают 1 час при 100°. После подкисления извлекают $CHCl_3$ 1,8-диоксисантен-3-олид-6,12 (XXII) (моногидрат), т. пл. 100—120° (с выделением воды), $[\alpha]D$ +149° (c 0,78; сп.). Возможно, что XXII обладает 11-*изо*-конфигурацией. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные об УФ-спектрах I, II, III, V, XII, XIVa, XVI и XVII. Часть VII см. РЖХим, 1957, 4503.

Л. Бергельсон

54490. О терпенах. LXXVII. К вопросу о характере арктиопикрина — непредельного лактона из ***Arctium minus*** **Bernh. Сухий, Героут, Шорм** (O terpenech LXXVII. O povaze arktiopikrinu — nenasyceného laktonu z *Arctium minus* Bernh. Suchý Miloš, Herout Vlastimil, Šorm František), Chem. listy, 1956, 50, № 11, 1827—1833 (чешск.)

Доказано, что выделенные ранее (Cavallito Ch. J., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 948; 1947, 69, 3030) из *Arctium minus* Bernh. лактон, названный арктиопикрином (I), имеет состав не $C_{18}H_{24}O_6$, а $C_{19}H_{28}O_6$. На основании изучения продуктов гидрирования, хим. р-ций и ИК-спектров установлено, что I является эфиром β-оксиизомасляной к-ты и моноциклич. диоллактона арктиолида $C_{15}H_{22}O_4$ с двумя двойными связями. Лактон I выделен из листьев растения по известному методу (см. ссылку выше), выход 0,05%, т. пл. 115° (из хлф.), $[\alpha]^{20}D$ +133° (c 1,21; сп.); сохраняют под петр. эфиром. При гидрировании 5,1 *г* I в 30 *мл* CH_3OH с PtO_2 и последующей хроматографии на Al_2O_3 (нейтр., активность III) получают четыре в-ва: в-во A, 200 *мг*, $C_{19}H_{32}O_5$ (эф. фракция), т. пл. 98°, $[\alpha]^{20}D$ −6,2° (c 1,59; хлф.); в-во B, 1,15 *г*, $C_{19}H_{32}O_5$ (эфир. фракция), т. пл. 108°, $[\alpha]^{20}D$ −21,7° (c 1,54; хлф.), фенилуретан, т. пл. 134°; в-во C, 1,63 *г*, $C_{19}H_{32}O_6$ (эф. + 10% спирт. фракция), т. пл. 134°, $[\alpha]^{20}D$ +52,48° (c 1,71; хлф.), *бис*-фенилуретан, т. пл. 149°, диацетат, т. пл. 53°; в-во D, $C_{19}H_{32}O_6$ (эф. + 10% спирт. фракция), т. пл. 118°, $[\alpha]^{20}D$ +79,7° (c 1,5; хлф.). В-ва A, B, C, D и их производные кристаллизуют из изопропилового эфира-спирта. Приведены ИК-спектры в-в A, B, C, D и I. В-ва A и B являются стереоизомерными продуктами гидрогенолиза, в-ва C и D — нормальной гидрогенизации. При омылении I или продуктов его гидрирования (2-час. кипячение с 2%-ным водн. NaOH) с последующим подкисле-

нием и перегонки с паром выделяют к-ту, которая при хроматографировании на бумаге (бутанол-водн. NH_4OH) имеет R_f 0,41, близкое к значению для масляной к-ты (0,44). При омылении 1,2 *г* в-ва **С** кипячением с 10%-ным KOH в CH_3OH (20 *мл*) 10 мин., с последующей нейтр-цией HCl в CH_3OH и этерификацией CH_2N_2 получают $CH_3CH(CH_2OH)COOCH_3$ (**II**), выход 210 *мг*, т. кип. 74°/10 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +6,4° (*с* 1,86; хлф.). Из остатка после отгонки **II** выделяют тетрагидроарктиолид $C_{15}H_{26}O_4$, т. кип. 170°/0,1 *мм*, т. пл. 145° (из изопропилового эф.-сп.), $[\alpha]^{20}D$ +55° (*с* 1,52; хлф.). Восстановлением 200 *мг* **II** $LiAlH_4$ в эфире получают 2-метилпропандиол-1,3, т. кип. 140°/10 *мм*, 110 *мг*; бисфенилуретан, т. пл. 127° (сп.); идентифицирован по пробе смешения со специально синтезированным образцом (Wheeler H. L., Amer. Chem. J., 1910, **43**, 22). Сообщение LXXVI см. РЖХим, 1957, 44662. Jaromír Kučera

54491. Тритерпеноиды. Часть XXII. Строение и стереохимия мастикадиеноновой кислоты. Бартон, Сеоане (Triterpenoids. Part XXII. The constitution and stereochemistry of masticadienonic acid. Barton D. H. R., Seoane E.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4150—4157 (англ.)

Из смолы (gum mastic) выделен новый тритерпеноид — мастикадиеноновая к-та (**I**). CH_3OH-эфиром из 480 *г* смолы извлекают смесь, которую разделяют на фракции: растворимую в р-ре Na_2CO_3 (фракция «а»), растворимую в р-ре NaOH и нейтр. (фракция «б»). Из фракции «б» омылением спирт. р-ром NaOH, последующим ацетилированием, хроматографированием на Al_2O_3 и омылением выделяют 0,3 *г* тирукаллола (**II**), т. пл. 135—136° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +2° (*с* 1,10; бзл.), —9° (*с* 1,06); ацетат **II** (**III**), т. пл. 159—161° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —14° (*с* 1,24; бзл.), —4° (*с* 1,16); бензоат **II**, т. пл. 145—147° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ +32° (*с* 1,11). Гидрирование **III** в CH_3COOH над Pt приводит к ацетату тирукалленола, $[\alpha]D$ —12° (*с* 1,04: бзл.), —1° (*с* 1,35), дающему при гидролизе тирукалленол, $[\alpha]D$ +3° (*с* 1,05; бзл.), —9° (*с* 1). Фракцию «а» хроматографируют на силикагеле. C_6H_6 и смесью C_6H_6-эфир (3 : 1) вымывают 1,4 *г* **I**, т. пл. 178° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]D$ —76° (*с* 1,35); метиловый эфир **I** (**IV**), т. пл. 125° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —77° (*с* 0,64); 2,4-динитрофенилгидразон **I** (**V**), т. пл. 245° (из хлф.-сп.). При озонировании **I** в CH_2Cl_2 (—25°) выделяют 1 моль CH_3COOH. Восстановление **I** $NaBH_4$ в воде приводит к мастикадиеноловой к-те (**VI**), т. пл. 200—201° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —44° (*с* 1,12), а восстановлением **I** $LiAlH_4$ в эфире получают мастикадиендиол (**VII**), т. пл. 186—187° (из бзл.), $[\alpha]D$ —51° (*с* 1,46). Гидрированием **I** в этилацетате над 10%-ным Pd/C синтезируют дигидромастикадиеноновую к-ту (**VIII**), т. пл. 156° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —80° (*с* 1,13); метиловый эфир **VIII** (**IX**), т. пл. 90° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —75° (*с* 1,71) (содержит несопряженную двойную связь). Восстановление **VIII** $NaBH_4$ в водн. CH_3OH приводит к дигидромастикадиеноловой к-те (**X**), т. пл. 208° (из CH_3OH); метиловый эфир **X** (**XI**), т. пл. 117—118° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —43° (*с* 1,01); ацетат **XI** (**XII**), т. пл. 92—93° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —30° (*с* 1,01). Обработкой **XII** озоном в этилацетате (—25°) получают окись **XII** (**XIII**), т. пл. 152—154° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —57° (*с* 1). Окислением **XII** SeO_2 и последующим хроматографированием на Al_2O_3 приготовляют ацетат метилового эфира дегидродигидромастикадиеноловой к-ты (**XIV**), т. пл. 94—95° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —133° (*с* 1,21), образующихся также при обработке **XIII** HCl (газом). При попытке гидрирования над Pt в CH_3COOH **XII** изомеризуется в ацетат (**XV**) метилового эфира изодигидромастикадиеноловой к-ты (**XVI**, к-та) двойная связь между кольцами *B* и *C*), т. пл. 97—98° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —5° (*с* 1,1). **XVI** имеет т. пл. 210—212° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —6° (*с* 1,4). Окислением **XV** CrO_3 в CH_3COOH (20°, 72 час.) синтезируют метиловый эфир изодигидродикето-7,11-мастикадиеноловой к-ты (**XVII**) (очищают хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 115—116° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —13° (*с* 1,06), который при восстановлении Zn-пылью в CH_3COOH дает соответствующий насыщ. 7,11-дикетон (**XVIII**), т. пл. 177—179° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —117° (*с* 0,87). Восстановлением $LiAlH_4$ **XI** переводят в дигидромастикадиендиол (**XIX**), т. пл. 165—166° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —55° (*с* 1,65); монотозилат **XIX** (**XX**), т. пл. 100—104° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —35° (*с* 1,05; хлф.); дитозилат **XIX** (**XXa**), $\lambda_{макс}$ 225 *мμ* (ε 29,000). Восстановлением **XX** или **XXa** $LiAlH_4$ получают тирукаллен-7-ол (**XXI**) (очищен хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 108—110° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —53° (*с* 1,05); ацетат **XXI**, т. пл. 127—128° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ —30° (*с* 1,46; хлф.). Изомеризация ацетата **XI** над Pt в CH_3COOH в присутствии H_2 приводит к ацетату тирукалленола. Гидрированием ацетата **VII** над Pt в CH_3COOH и последующим омылением получают изодигидромастикадиендиол, т. пл. 157—158° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —5° (*с* 1,02). При действии озона (—25°) в этилацетате **XV** дает метиловый эфир изодигидро-7-кетомастикадиеноловой к-ты (**XXII**), т. пл. 138—140° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —15° (*с* 1,35). Изомеризация **XII** в CH_3COOD над Pt в атмосфере D_2 в дейтерированный аналог **XV** (**XXIII**) и последующее окисление озоном приводят к **XXII**, не содержащему дейтерия, откуда следует, что двойная связь в **XXII** находится в положении 7—8. Авторы предполагают, что COOH-группа боковой цепи *транс*-ориентирована к остальной части цепи. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные об ИК-спектрах **I**, **IX**, **XXIII**, УФ-спектров **I**, **IV—IX**, **XII**, **XIV**, **XV**, **XVII**, **XVIII**, **XX—XXIII**. Часть XXI см. РЖХим, 1957, 34507. Г. Сегаль

54492. Пространственная конфигурация терпеноидов и стероидов. Фудзино (テルペノイド及びステロイド化合物の立體配位. 藤野明), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 2, 33—48 (японск.)

Обзор. Библ. 37 назв.

54493. Холестандиолы-2,3. Хенбест, Смит (The cholestane-2 : 3-diols. Henbest H. B., Smith M.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 926—927 (англ.)

В дополнение к известному ранее холестандиолу-2β, 3α получены три его изомера: холестандиол-2α,3α (**I**), холестандиол-2β, 3β (**II**) и холестандиол-2α, 3β (**III**). Смесь 1,3 *г* Δ^2-холестена (**IV**) в 50 *мл* абс. C_6H_6 и 1 *г* OsO_4 в 50 *мл* абс. пиридина оставляют на 90 час. при 20°. После удаления р-рителя в вакууме остаток кипятят 4 часа с смесью 7,5 *г* маннита, 7,5 *г* KOH, 75 *мл* спирта, 30 *мл* C_6H_6 и 15 *мл* воды, после обычной обработки получают **I**, т. пл. 212—214° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +32°. К р-ру 2,03 *г* **IV** в 350 *мл* CH_3COOH при перемешивании добавляют 2,3 *г* CH_3COOAg и затем 1,39 *г* йода. После растворения йода приливают 0,1 *мл* воды и перемешивают 20 час. при 95°. Охлажд. смесь обрабатывают р-ром 0,15 *г* NaCl в 1 *мл* воды, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток гидролизуют р-ром 2 *г* K_2CO_3 в 100 *мл* CH_3OH при 20°. Продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 (300 *г*), из фракции эфир-CH_3OH (19 : 1) выделяют 1,43 *г* **II**, т. пл.

174—177° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +43°. Изомеризацией **I** и **II** с C_2H_5ONa (180°, 24 часа) получают **III**, т. пл. 212—214° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +28. Г. Александрова

54494. Приготовление стероидов, окисленных в положении 1. Реакция Δ^1-холестенола-3β с тионилхлоридом. Х е н б е с т, В и л ь с о н (Preparation of 1-oxygenated steroids. The reaction of cholest-1-en-3β-ol with thionyl chloride. H e n b e s t H. B., W i l s o n R. A. L.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3289—3292 (англ.)

Синтез холестанола-1α (**I**) был осуществлен, исходя из Δ^1-холестенона-3 (**II**), который при восстановлении дал Δ^1-холестенол-3β (**III**). Действием $SOCl_2$ **III** был превращен в 3β-хлор-Δ^1-холестен (**IV**), восстановленный $LiAlH_4$ в Δ^1-холестен (**V**). Другие методы восстановления приводят к передвижке двойной связи. Окислением **V** получен 1α,2α-эпоксихолестан (**VI**), который при восстановлении дал **I**. Окисление **I** привело к холестанону-1 (**VII**). Восстановлением **VII** $LiAlH_4$ получен **I** и холестанол-1β (**VIII**) в отношении 2 : 1, а восстановлением **VII** Na получен **I** и **VIII** в отношении 1 : 2. Для доказательства строения **IV** он был окислен в 3β-хлор-1α,2α-эпоксихолестан (**IX**), превращенный последовательно в 3β-хлорхолестанол-1α (**X**), и Δ^2-холестенол-1 (**XI**). Восстановление 2,4 *г* **II** с помощью $LiAlH_4$ (—40°, 20°) привело к 1,7 *г* **III**, т. пл. 130—132° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +55°, ацетат **III**, т. пл. 84—86°, $[\alpha]D$ +58°, бензоат **III**, т. пл. 141—142°, $[\alpha]D$ +95°. Обработка 1,5 *г* **III** и $SOCl_2$ в C_6H_6 (20°, 1 час) привела к 0,80 *г* **IV**, т. пл. 95—101° (из ацетона), $[\alpha]D$ +100°, который при действии $C_6H_5NH_2$ дал анилиностероид, т. пл. 142—144°. Из маточных р-ров от **IV** при подобной обработке получен также другой анилиностероид с т. пл. 163—166°. Кипячением 1,4 *г* **IV** с $LiAlH_4$ в эфире (16 час.) получен 1 *г* продукта с т. пл. 66—69°, который обрабатывался Br_2 в CH_3COOH и эфире (10 мин.), дав 1 *г* 1α,2β-дибромхолестана (**XII**), т. пл. 134—136° (из $C_2H_5COCH_3$), $[\alpha]D$ +32°. Кипячение 3,4 *г* **XII** в CH_3COOH с Zn (1,5 часа) и хроматографирование привели к 1,8 *г* **V**, т. пл. 69—70° (из ацетона), $[\alpha]D$ +13°. Обработкой 0,5 *г* **V** *o*-$HOOCC_6H_4COOOH$ в эфире (20°, 3 дня) получено 0,37 *г* **VI**, т. пл. 86—88° (из ацетона), $[\alpha]D$ +10°, который (1,15 *г*), при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире (2,5 часа) и хроматографировании дал 0,85 *г* **I**. т. пл. 93—95° и 103—105° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +35°, ацетат **I**, т. пл. 73—75° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +43°. Из 0,9 *г* **I** окислением CrO_3 в ацетоне получено 0,73 *г* **VII**, т. пл. 87—89° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +114°, 2,4-динитрофенилгидразон **VII**, т. пл. 184—187° (из диоксана-CH_3OH). При кипячении 0,25 *г* **VII** с $LiAlH_4$ в эфире (2 часа) и хроматографировании на Al_2O_3 получено 0,13 *г* **I**, т. пл. 91—94° и 103—105° и 70 *мг* **VIII**, т. пл. 82—84° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +22,5°. Восстановление 0,18 *г* **VII** Na в спирте и хроматографирование привели к 60 *мг* **I** и 0,11 *г* **VIII**. Обработкой 0,5 *г* **IV** C_6H_5COOOH в C_6H_6 (5°, 20°, 2 дня) получено 0,32 *г* **IX**, т. пл. 129—131° (из ацетона), $[\alpha]D$ +27,5°, 0,2 *г* которого восстанавливались $LiAlH_4$ в эфире (135°, 3 часа) в 0,12 *г* **X**, т. пл. 119—123° (из ацетона), $[\alpha]D$ +34°. Наконец, 0,16 *г* **X** при окислении CrO_3 в ацетоне дали 0,1 *г* **XI**, т. пл. 56—57° (из CH_3OH и CH_3COOH), $[\alpha]D$ +121°.

А. Камерницкий

54495. 3α, 6α, 12α-триоксихолиновая к-та и ее производные. Такэда, Игораси (3α, 6α, 12α-Trihydroxycholanic Acid及びその誘導體について. 武田健一, 五十嵐喜九諸), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 7, 867—868 (японск.)

Рядом превращений установлено, что 6-OH-группа в 3α,6α,12α-триокси-7-кетохолановой к-те (**I**) занимает Э-положение. Метиловый эфир триацетата **I** (**Ia**) превращают с помощью этандитиола в 7-тиокеталь, т. пл. 214—215°, $[\alpha]^{23}D$ +65,9° (в диоксане), который при обработке скелетным Ni дает метиловый эфир диацетата дезоксихолевой к-ты (выход 80%) и метиловый эфир 3α,6α,12α-триацетоксихолановой к-ты (**II**, к-та **III**), т. пл. 150—151°, $[\alpha]^{23}D$ +58,6° (в диоксане). **II** получают также при восстановлении **Ia** по Кижнеру. Гидролиз **II** приводит к **III**, $[\alpha]^{23}D$ +17,7° (в диоксане), которая после метилирования и ацетилирования дает 60% **II** и 30% метилового эфира 3,6-диацетата **III** (**IV**), в котором 3- и 6-OH-группы расположены экваториально, а 12-OH-группа — аксиально, т. пл. 154—155°, $[\alpha]^{23}D$ +20,3° (в диоксане). При окислении **IV** $K_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH получают эфир монокетокислоты (**V**), т. пл. 182—183°, $[\alpha]^{23}D$ + 54,9° (в диоксане). Последний омыляют KOH в CH_3OH до к-ты $C_{24}H_{38}O_5$, т. пл. 255—256°, $[\alpha]^{23}D$ +62,4° (в диоксане). При восстановлении **V** по Кижнеру получают метиловый эфир диацетата α-гиодезоксихолановой к-ты, т. пл. 99—101°. Диэтоксикарбонильное производное метилового эфира **III**, $[\alpha]^{23}D$ +39,2° (в 95%-ном сп.) при окислении $K_2Cr_2O_7$ дает метиловый эфир 3α,6α-диэтоксикарбонил-12-кетохолановой к-ты, т. пл. 160—161,5°, $[\alpha]^{23}D$ +56,8° (в диоксане). Приведены $\lambda_{макс}$ всех описанных в сообщении стероидных в-в. Н. Швецов

54496. Раскрытие и обратное замыкание кольца *A* эстрадиола. Х а р т м а н, Т о м а с е в с к и й, Д р е й д и н г (The partial degradation and reconstitution of the «A» ring of estradiol. H a r t m a n John A., T o m a s e w s k i Arthur J., D r e i d i n g Andre S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5662—5666 (англ.)

Осуществлено превращение: 19-нортестостерон (**I**) → → 3,5-секо-4-норэстранол-17β-он-5-овая-3 к-та (**II**) → → лактон енольной формы **II** (**III**) → **I** → эстрадиол (**IV**), открывающее путь к синтезу эстрогенов-C_4^{14}. **I** получен исходя из 3-эфиров **IV** (ср. РЖХим, 1955, 9578). К размешиваемой смеси 500 *мл* абс. эфира и 1 *л* жидкого NH_3 прибавляют 20 *г* Li и затем за 20 мин. р-р 18,8 *г* 3-метилового эфира **IV** в 350 *мл* абс. эфира; размешивают 30 мин., разлагают 210 *мл* абс. спирта и выделяют 17-ацетат 1,4-дигидроэстрадиола (**V**), выход 92%, т. пл. 99—104° (из циклогексана); *n*-нитробензоат (ПНБ), т. пл. 187—190° (из сп.-ацетон). 3-α-глицериловый эфир **IV** в этих условиях дает 3-α-глицериловый эфир 1,4-дигидроэстрадиола, выход 10—20%, т. пл. 187,6—189,6°. При гидролизе 0,20 *г* **V** действием 0,20 *мл* CH_3COOH в 20 *мл* CH_3OH и 3 *мл* воды ∼ 20°, 22 часа, атмосфера N_2) получают $\Delta^{5(10)}$-эстренол-17β-он-3 (**VI**), выход 76%, т. пл. 185—194°, $[\alpha]^{27}D$ +182,7° (*c* 1; хлф.). К р-ру 35,4 *г* **V** в 1,5 *л* эфира прибавляют при 0° 100 *мл* 25%-ной HCl, выдерживают 15 мин. и выделяют **I**, выход 75%; бензоат (**VII**), т. пл. 178,4—180,6° (очищ. хроматографией эфир. р-ра на Al_2O_3), $[\alpha]^{27}D$ +97,3° (*c* 1; хлф.); ПНБ (**VIIa**), т. пл. 198,8—199,8° (из сп.); гексагидробензоат, т. пл. 90—91° (из водн. CH_3OH); оксим (в виде моногидрата), т. пл. 183,6° (разл., из 50%-ного сп., эф.-петр. эф. и этилацетат-петр. эф.). При кипячении **I** с равными объемами $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl в атмосфере N_2 получают диацетат $\Delta^{3,5}$-эстрадиендиола-3,17β (**VIII**), т. пл. 170—174° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ —151,2°, (*c* 1,02; хлф.). Аналогично из **VII** получают 3-ацетат-17-бензоат $\Delta^{3,5}$-эстрадиендиола-3 17β, выход 73%, т. пл. 130,2—133,2° (из петр. эф. и (*изо*-$C_3H_7)_2O$-петр. эф.). 26,5 *г* **I** ацетилируют 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 200 *мл* C_5H_5N ∼ 20°, ∼ 1 2 час.) и получают ацетат **I** (**VIIб**), выход 92,5%, т. пл. 92,0—93,0° (из петр. эф.-эф.; 5 : 1), $[\alpha]^{24}D$ +43,8° (*c* 1; хлф.). **VIIб** получают также при обработке 0,20 *г* **VIII** в 40 *мл* спирта 4,35 *мл* 0,12 н. р-ра NaOH (∼ 20°, 35 мин.), выход 54% (очищ. хроматографией на Al_2O_3, вымывание смесью C_6H_6-эф.); оксим, т. пл. 204,2—205,4° (из разб. сп.). 5,0 *г* **VIIб** озонируют (3 мол. *экв* O_3) при —11° в 125 *мл* этилацетата и 25 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 5 *мл* CH_3COOH, 10 *мл* воды и 2 *мл* 30%-ной

H_2O_2 и выдерживают ~ 12 час. при ~ 20°; частичным упариванием в вакууме (до 60 *мл*), разбавлением водой и извлечением эфиром выделяют 17-ацетат **II** (**IX**), выход 77%, т. пл. 113—115° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ —4,08° (*c* 1; хлф.). Аналогично из **VIIa** получают 17-ПНБ **II**, выход 54%, т. пл. 165,5—167,0 (из эф.-петр. эф.), а из **VII** (0,10 *г* в 5 *мл* этилацетата и 5 *мл* CH_3COOH, кипячение 2 часа с 1 *мл* 30%-ной H_2O_2) — 17-бензоат **II** (**IXa**), выход 40% (при больших загрузках 79%), т. пл. 164,8—165,4° (из эф. и ацетона).

X R=OCOCH$_3$
Xa R=OCOC$_6$H$_5$

IX (3,65 *г*) при кипячении 1 час с 20 *мл* CH_3COCl дает ацетат 5-хлор-4-оксаэстранола-17β-она-3 (**X**), выход 62%, т. пл. 131—132° (разл.; из эф. и (*изо*-$C_3H_7)_2O$), $[\alpha]^{27}D$ +16,3° (*c* 1; хлф.). Аналогично из **IXa** получают бензоат (**Xa**), выход 60%, т. пл. 184,2—186,2° (из ацетона). При кипячении 1,30 *г* **Xa** 30 мин. с 30 *мл* коллидина получают 17-бензоат **III** (**XI**), выход 64%, т. пл. 164,8—167° (из эф.), $[\alpha]^{27}D$ +71,2° (*c* 1; хлф.); 2-ацетильное производное **XI** (получение его невоспроизводимо), т. пл. 168—171° (из CH_2Cl_2-CH_3OH и ацетона). Смесь 1 *г* **IX** и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 90 мин. в атмосфере N_2, добавляют 0,10 *г* безводн. CH_3COONa, кипятят еще 3 часа и выделяют 17-ацетат **III** (**IXa**), выход 84,5%, т. пл. 129,6—130,6° (из эф.-петр. эф., ацетона и эф.), $[\alpha]^{25}D$ —37,9° (*c* 1; хлф.). При кипячении **IX** с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl получено изомерное в-во (**XIб**) с т. пл. 138,4—141,6° (из эф. и петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ + 57,0° (*c* 1; хлф). Сопоставление M_D **XIa** и **XIб** с M_D **IX**, а также анализ ИК-спектров **XIa** и **XIб** позволяют предположить, что **XIa** и **XIб** являются соответственно $\Delta^{5(6)}$- и $\Delta^{5(10)}$-изомерами. К р-ру 0,54 ммоля **XIa** в 10 *мл* смеси эфира и C_6H_6 (1 : 1) прибавляют при 0° в токе N_2 1 *мл* эфир. р-ра CH_3MgJ (0,53 ммоля), размешивают 1 час при 0° и разлагают 10%-ной HCl; продукт р-ции (0,196 *г*) растворяют при 5° в 5 *мл* CH_3OH и 1 *мл* 25%-ного р-ра NaOH, нейтрализуют CH_3COOH до pH 6, разбавляют р-ром NaCl и извлечением эфиром, выделяют **II**, выход 41%, т. пл. 159,2—160,6° (из ацетона-петр. эф.) и **I**, очищ. переведением в **VIIб**, выход 22%. **XIб** реагирует аналогично, выход **VIIб** 12%. При взаимодействии **XIб** (0,5 *г*) с C_2H_5MgJ (2 *экв*) с последующей циклизацией продукта р-ции в присутствии C_2H_5ONa получают 0,352 *г* смеси нейтр. в-в (*a*); смесь *a* ацетилируют, хроматографируют на Al_2O_3 (16 *г*) и получают ацетат 3,3-диэтил-Δ^5-4-оксаэстренола-17β (вымывание петр. эфир.-C_6H_6; 1 : 1), выход 27%, т. пл. 87,0—88,4° (из CH_3OH) и ацетат 4-метил-19-нортестостерона (вымывание C_6H_6-эфир; 1 : 1), выход 21%, т. пл. 121,4—123,0° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ +38,0° (*c* 1; хлф.). Смесь 0,10 *г* **VIIб** и 0,10 *г* N-бромсукцинимида (**XII**) кипятят 6 мин. в 25 *мл* CCl_4 в атмосфере N_2, периодически освещая реакционную массу. Полученный продукт для восстановления примеси 6-дегидроэстрадиола (**XIII**) гидрируют в 15 *мл* спирта в присутствии Pt (из 15 *мг* PtO_2), продукт р-ции хроматографируют на 4 *г* SiO_2 и вымыванием 2,5%-ным р-ром эфира в C_6H_6 выделяют 17-ацетат **IX** (**XIV**), выход 60%, т. пл. 204—209°. При применении меньшего кол-ва **XII** (1,1 *экв*) удается сразу получить **XIV** (выход 47%) с очень небольшим содержанием **XIII**. Для ряда полученных соединений приведены данные УФ и ИК-спектров.

В. Коптюг

54497. О некоторых свойствах эфиров *п*-толуолсульфокислоты 17β-оксистероидов. V. Изучение продуктов дегидратации 17α-метил-андростандиола-3β, 17 и его производных. Мадаева О. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2937—2942

Дегидратация 17α-метиландростандиола-3β,17 (**I**) приводит к 17,17-диметил-18-нор-Δ^{12}-андростенолу-3β (**II**), который гидрировался в 17,17-диметил-18-норандростанол-3β (**III**). Местоположение двойной связи во **II** доказано гидроксилированием **II** в смесь 12α,13α- и 12β,13β-диолов 17,17-диметил-18-норандростантриолов-3β,12,13 (**IV**), давших один 3,12-диацетат **IV** (**IVa**). Гидрированием 5 *г* 17α-метил-Δ^5-андростендиола-3β,17 (**V**) на PtO_2 в CH_3COOH (2 часа) получено 3,8 *г* **I**, т. пл. 210—211° (из этилацетата), который при обработке HCOOH (90°, 5—7 мин.) дал 3,75 *г* 3-формиата **II** (**IIa**), т. пл. 75—76,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —41,7° (*c* 1). Кипячение 0,35 *г* **IIa** с водно-метанольным K_2CO_3 (75 мин.) привело к 0,25 *г* **II**, т. пл. 134—135° (из ацетона). Гидрированием 0,12 *г* **II** на PtO_2 в CH_3COOH получено 0,11 *г* **III**, т. пл. 132—133° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —14,66° (*c* 1). Гидроксилирование 3,11 *г* **IIa** с помощью OsO_4 в абс. эфире (15—16°, 3 дня) и кипячение реакционной смеси с Na_2SO_3 в водн. сп. (6 час.) привели к 1,74 *г* **IV**, т. пл. 202—207°. Обработкой 0,1 *г* **IV** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 36 час.) получено 0,09 *г* **IVa**, т. пл. 184—184,5° (из этилацетата). 2,7 *г* **V** при ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 3 дня) дали 2,97 *г* 3-ацетата **V** (**Va**), т. пл. 175—176° (из этилацетата), который (1,33 *г*) дегидратировался $POCl_3$ в пиридине (20°, 17 час.) в 1,13 *г* продукта (**VI**), т. пл. 86—94°, из 1,06 *г* которого при хроматографировании выделены 3-ацетат 17-метил-$\Delta^{5,16}$-андростадиенола-3β, т. пл. 93—94° (из CH_3OH), и 0,58 *г* 3-ацетата 17-метилен-Δ^5-андростенола-3β, т. пл. 133—134° (из ацетона). Гидрированием 0,48 *г* **VI** на PtO_2 в CH_3COOH (30 мин.) получено 0,25 *г* 3-ацетата 17-метиландростанола-3β, т. пл. 94—95° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —8,18° (*c* 1), 0,15 *г* которого омылены водно-метанольным K_2CO_3 (75 мин.) в 0,13 *г* 17-метиландростанола-3β, т. пл. 139,5—140° (из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 25795.

А. Камерницкий

54498. Получение 3β-фторстероидов. Джейкобсен, Дженсен (Preparation of 3β-fluorosteroids. Jacobsen T. N., Jensen E. V.), Chemistry and Industry, 1957, № 6, 172—173 (англ.)

Описан новый метод получения 3β-фторстероидов. При обработке 3β-йод-Δ^5-андростенона-17 (полученного из тозилата дегидроэпиандростерона) суспензией безводн. AgF в смеси ксилола и ацетонитрила (1 : 1) (10 мин., 20°) получен 3β-фтор-Δ^5-андростенон-17 (**I**), выход 45%, т. пл. 153—154°, $[\alpha]D$ —20°. Применение в качестве р-рителя только ксилола или только ацетонитрила дало отрицательный результат. Восстановление **I** $NaBH_4$ в CH_3OH привело к 3β-фтор-Δ^5-андростенолу-17β, т. пл. 161—162°, $[\alpha]D$ —61°. Δ^5-прегненол-17β-он-20 и холестерин через их тозилаты были превращены в 3-йодпроизводные, из которых аналогичным путем получены 3β-фтор-Δ^5-прегненон-20, выход 45%, т. пл. 164—165°, $[\alpha]D$ +14° и 3β-фтор-Δ^5-холестен, выход 75%, т. пл. 95—96°, $[\alpha]D$ —47°. При гидрировании **I** с Pt-чернью в спирте получен 3β-фтор-андростанон-17 (**II**), т. пл. 130—132°, $[\alpha]D$ +35°. Восстановлением **II** $NaBH_4$ получен 3β-фтор-андростенол-17β, т. пл. 150—152°, $[\alpha]D$ +11°. 3-фторпроизводным придается 3β-конфигурация по аналогии с продуктами р-ции гидрогалогенирования стероидов. Устойчивость **I** к дегидрофторированию служит дополнительным доказательством того, что атом фтора занимает экваториальное положение.

Г. Александрова

54499. Промежуточные соединения для синтеза кортикостероидов. III. Селективная перегруппировка

стероидных полиенов. Лобак, Шрейбер, Аньелло, Брунингс (Corticosteroid intermediates. III. A selective rearrangement of steroid polyenes. Laubach G. D., Schreiber E. C., Agnello E. J., Brunings K. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4743—4746 (англ.)

Ацетат эргостерина (**I**) при действии на него SO_2 и пиридина перегруппировывается в ацетат $\Delta^{6,8(14),22}$-эргостатриенола (**II**). Строение **II** доказано гидрированием в известный ацетат $\Delta^{8(14)}$-эргостенола (**III**). Аналогично ацетат $\Delta^{9(11)}$-дегидроэргостерина (**IV**) с SO_2 и пиридином дает ацетат $\Delta^{6,8(14),9(11),22}$-эргостатетраенола (**V**, спирт). Гидрированием **V** также получен **III**. Кроме того, **V** вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом (МА), давая аддукт (**VI**). Окисление **V** по Оппенауэру привело к $\Delta^{6,8(14),9(11),22}$-эргостатетраенону-3 (**VII**). Попытки осуществить аналогичную перегруппировку с ацетатом $\Delta^{7,9(11),22}$-эргостатриенола и **III** оказались безуспешными. Нагревание 4 *г* **I** с SO_2, пиридином и гидрохиноном (100°, 16,5 час.) привело к 2,82 *г* **II**, т. пл. 119—120,6° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]D - 96,2°$. Омылением 0,3 *г* **II** р-ром KOH в метаноле-диоксане (100°. 1 час) получен $\Delta^{6,8(14),22}$-эргостатриенол, т. пл. 123—124,2° (из CH_3OH), $[\alpha]D - 101°$. 0,22 *г* **II** гидрировались с PtO_2 в этилацетате (10 мин.) в 0,175 *г* **III**, т. пл. 109,8—110° (из CH_3OH), $[\alpha]D + 1,7°$. Обработка 4,1 *г* **IV** SO_2 и пиридином в C_6H_6 с гидрохиноном (100°, 16,5 час.) привела к 1,69 *г* ацетата **V** (**Va**), т. пл. 149—151° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]D - 94°$. Гидрированием 0,3 *г* **Va** на PtO_2 в этилацетате и $CHCl_3$ (50 мин.) получено 0,245 *г* **III**, т. пл. 109,8—110,5° (из этилацетата), $[\alpha]D + 4°$. Когда же 0,219 *г* **Va** гидрировались на скелетном Ni в диоксане (3 часа), то было получено 0,205 *г* продукта, УФ-спектр которого показал 56%-ное содержание $\Delta^{7,9(11)}$-диена. Конденсация 5 *г* **Va** с МА в $CH_3C_6H_5$ (110°, 4 часа) привела к 4,37 *г* **VI**, т. пл. 174,8—176,4° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]D + 9°$, который (0,2 *г*) гидрировался на PtO_2 в CH_3COOH (40 мин.), дав тетрагидропроизводное, т. пл. 171,4—172°. 10 *г* **V** (т. пл. 129—131,8°, $[\alpha]D - 93,3°$) окислялись кипячением с (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ и циклогексаноном в толуоле (30 мин.). После хроматографирования на Al_2O_3 получено 3,58 *г* **VII**, т. пл. 133—136,8° (из сп.), $[\alpha]D - 89,9°$. Кипячение 2 *г* **III** с $(CH_3COO)_2Hg$ в CH_3COOH и $CHCl_3$ (20 час.) привело к регенерации 1 *г* **III**, т. пл. 110—111° (из CH_3OH). Ацетат $\Delta^{7,14,22}$-эргостатриенола, т, пл. 131—132,2°, $[\alpha]D - 17,6°$ реагировал с МА, давая аддукт, т. пл. 191—195,5°. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектра для **II**, **Va**, **VI** и **VII**. Сообщение II см. РЖХим. 1953, 6521.

А. Камерницкий

54500. Промежуточные соединения для синтеза кортикостероидов. IV. Синтез стероидов, окисленных в положении 11, исходя из эргостерина. Лобак, Шрейбер, Аньелло, Брунингс (Corticosteroid intermediates. IV. Synthesis of 11-oxygenated steroids from ergosterol. Laubach G. D., Schreiber E. C., Agnello E. J., Brunings R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4746—4756 (англ.)

Синтез стероидов, окисленных при $C_{(11)}$, был предпринят, исходя из ацетата $\Delta^{6,8(14),9(11),22}$-эргостатетраенола-3β (**I**) с помощью фотохим. окисления. Полученный таким образом 11α, 14α-эпидиоксид 3-ацетата $\Delta^{6,8,22}$-эргостатриенола-3β (**II**) при осторожном гидрировании дал 3-ацетат $\Delta^{6,8,22}$-эргостатриентриола-3β,11α,14α (**III**), который легко подвергается аллильной перегруппировке, давая 3-ацетат $\Delta^{6,8(14),22}$-эргостатриентриола-3β,9α, 11α (**IV**). При проведении этой р-ции в CH_3OH получен 9-метиловый эфир **IV** (**IVa**). Гидрированием **IV** получен 3-ацетат $\Delta^{8(14),22}$-эргостадиентриола-3β,9α,11α (**V**) и далее 3-ацетат $\Delta^{8(14)}$-эргостентриола-3β,9α,11α (**VI**). Все диолы (**III**, **IV**, **V** и **VI**) образуют только 11-ацетаты, что подтверждает 11α-конфигурацию. При действии на **VI** $SOCl_2$ получен 9,11-сульфит **VI** (**VIa**), чем подтверждается *цис*-расположение 9- и 11-гидроксильных групп. Дегидратация **VI** привела к ацетату $\Delta^{7,9(11)8(14)}$-эргостатриенола-3β (**VII**), дающему с малеиновым ангидридом МА) аддукт (**VIII**). Аналогичные превращения

CH_3 CH_3 O_2 R CH_3COO II $R=C_9H_{17}$ CH_3 CH_3 R′ R OH CH_3COO III $R=C_9H_{17}$, R′= O, OH XI $R=C_9H_{17}$, R′=O

осуществлены с **V**. Гидрированием **VII** получен ацетат $\Delta^{8(14)}$-эргостенола-3β (**IX**). При гидрировании **V** образуются главным образом 3-ацетат $\Delta^{8(14)}$-эргостендиола-3β, 11α (**X**). Для введения 11-кетогруппы была использована перегруппировка эпидиоксидов в оксикетоны с помощью Al_2O_3. Таким образом **II** был превращен в 3-ацетат $\Delta^{6,8,22}$-эргостатриендиол-3β,14α-она-11 (**XI**), который гидрировался в 3-ацетат $\Delta^{8,22}$-эргостадиенол-3β, 14α-она-11 (**XII**) и далее в 3-ацетат Δ^{8}-эргостендиол-3β, 14α-она-11 (**XIII**), а при дегидратации дал 3-ацетат (**XIV**) $\Delta^{6,8,14,22}$-эргостатетраенол-3β-она-11 (**XIVa**). Гидрирование **XIV** приводит последовательно к 3-ацетату $\Delta^{8,14,22}$-эргостатриенол-3β-она-11 (**XV**), 3-ацетату $\Delta^{8,22}$-эргостадиенол-3β-она-11 (**XVI**) и 3-ацетату Δ^{8}-эргостенол-3β-она-11 (**XVII**). Исчерпывающим гидрированием как **XI**, так и **XVI** получен 3-ацетат-8α,9β-эргостанол-3β-она-11 (**XVIII**). Наиболее подходящим методом получения 3-ацетата Δ^{22}-эргостенол-3β-она-11 (**XIX**), являющегося исходным соединением для синтеза кортизона, оказалось восстановление **XVI** Li в жидком NH_3. Облучение 1 *г* **I** в C_6H_6 и спирте в токе O_2 (32 мин., 0—10°) в присутствии Na-соли эозина Y и последующее хроматографирование продукта р-ции на флоризиле привело к 0,519 *г* **II**, т. пл. 165—167° (из CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha] D - 18,6°$, который (0,472 *г*) гидрировался на деактивированном $Pd/CaCO_3$ в этилацетате в 0,200 *г* **III**, т. пл. 160,8—163,4° (из CH_3OH), $[\alpha] D - 33,6°$. Аналогично, 4 *г* **II** при гидрировании на Pb—Pd-катализаторе в диоксане (127 мин.) дали 2,6 *г* **III**, т. пл. 160—165° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha] D - 27,8°$. Дальнейшим гидрированием 0,944 *г* **III** на скелетном Ni в диоксане получено 0,885 *г* смеси непредельных гликолей с т пл. 143—175,5°, $[\alpha] D + 32,8°$, из которой выделен один изомер (30%) с т. пл. 186,4—187° (из этилацетата-петр. эф.). Обработка 0,2 *г* **III** HCl-к-той в ацетоне (4 25 часа, 20°) превратила его в 0,12 *г* **IV**, т. пл. 207—208° (из CH_3OH), $[\alpha] D - 24,6°$, 11-ацетат **IV** (**IVб**), 63%, т. пл. 169,2—170,6° (из CH_3OH), $[\alpha] D - 47,4°$. Р-ция 1,1 *г* **III** с Na_2SO_4 и $ClCH_2COOH$ в сухом CH_3OH (20 час.) привела к 0,70 *г* **IVa**, т. пл. 137,4—138,4° (из водн. CH_3OH), $[\alpha] D - 19,9°$, т. пл. 123—124,4°. Гидрирование 1,785 *г* **IV** на скелетном Ni в диоксане привело к 1,62 *г* **V**, т. пл. 197,6—200,8° (из сп.), $[\alpha] D + 12,3°$, 11-ацетат **V** (82%), т. пл. 146,4—147,8° (из водн. CH_3OH), $[\alpha] D - 11,9°$, гидрированием же 0,118 *г* **IV** на Pd на угле (10 мин.) было получено 0,115 *г* **VI**, т. пл. 170,8—172,5, $[\alpha] D + 36°$, 11-ацетат **VI** (**VIб**), т. пл. 128,8—130° (из водн. CH_3OH), $[\alpha] D + 10,6°$. Аналогично, 0,46 *г* **IVa** при гидрировании на PtO_2 в диоксане и хроматографировании дали 0,30 *г* 9-метилового эфира **VI** (**VIв**), т. пл. 104—105,5° (из CH_3OH), $[\alpha] D + 21,5°$, 11-ацетат **VI** в жидкость. Обработка $SOCl_2$ в пиридине (45 мин., 0°) превратила 0,300 *г* **VI** в 0,254 *г* **VIa**, т. пл. 133—136°.

Кипячение 1 *г* **VI** с $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (30 мин.) привело к 0,715 *г* **VII**, т. пл. 115—117° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ —73,8°, давшему с МА в толуоле (110°, 3 часа) **VIII**, т. пл. 208—214°. Аналогично из **V** было получено 0,222 *г* ацетата $\Delta^{7,9(11),14,22}$-эргостатетраенола-3β, т. пл. 127—131°, который с МА дал аддукт, т. пл. 205—209°, $[\alpha]D$ —36,7. Гидрированием 0,185 *г* **VII** с PtO_2 в CH_3COOH был получен **IX**, т. пл. 109—110°. Аналогично, 0,118 *г* **V** гидрировались на PtO_2 в CH_3COOH (2 часа), дав 19,5 *мг* **IX**, т. пл. 100,4—105° (из CH_3OH) и 63 *мг* **X**, т. пл. 125,5—126,8° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —2,8°. Также и 0,250 *г* **VI** гидрированием на PtO_2 в спирте и CH_3COOH (17 час.) и хроматографированием были превращены в 0,177 *г* **X**, т. пл. 120—124,2°. Гидрирование 0,129 *г* **VIб** с PtO_2 в CH_3COOH привело к 0,0925 *г* 11-ацетата **X**, т. пл. 108,7—111° (из CH_3OH), $[\alpha]D$— —42,2°. Хроматографирование 15 *г* **II** на Al_2O_3 (3,5 часа) превратило **II** в 7,2 *г* **XI**, т. пл. 188,8—192,4° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +34°, который (0,2 *г*) гидрировался на скелетном Ni в 0,085 *г* **XII**, т. пл. 172—175° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +112,9°. Гидрирование же 0,115 *г* **XII** с Pd/C в спирте привело к 30 *мг* **XIII**, т. пл. 167,7—169° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +106,5°. При кипячении 1 *г* **XI** с водно-метанольным HCl (10 мин.) получен **XIV**, т. пл. 142—145,6°, $[\alpha]D$ —68,7°. Выделение **XIV** в виде **XIVa** было более успешным после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (16°, 30 час.), выход **XVIa** 90,5%, т. пл. 145—146,8° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —82,2°. Гидрирование 0,200 *г* **XIV** на скелетном Ni (предварительно насыщ. H_2) в диоксане (12 час.) дало 0,203 *г* **XV**, т. пл. 140—141° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +1°. При дальнейшем гидрировании 0,200 *г* **XV** получено 0,200 *г* смеси кетонов, из которой было выделено 27,7 *мг* **XVI**, т. пл. 131,4—131,8° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +110,1°. Подобное же гидрирование 0,508 *г* **XV** в спирте с KOH с последующим ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине привело к 0,243 *г* **XVI**, т. пл. 131—132,2° (из CH_3OH), $[\alpha]D$+ +90,3°. Гидрированием 0,400 *г* **XV** со свежеприготовленным скелетным Ni в диоксане получено 0,271 *г* **XVII**, т. пл. 137—139,6° (из CH_3OH). Аналогично, при гидрировании 0,350 *г* **XVI** с Pd/C в спирте получено 0,260 *г* **XVII**, т. пл. 137,8—138,6° (из CH_3OH), $[\alpha]D$+ +125°. При гидрировании 0,226 *г* **XVI** с Pd/C в CH_3COOH и хроматографировании на Al_2O_3 получено 100 *мг* **XVIII**, т. пл. 162,3—163,6° (из CH_3OH), $[\alpha]D$— —4°. С другой стороны, 0,263 *г* **XI** при гидрировании с Pd/C в CH_3COOH (3 часа) дали после хроматографирования 29,9 *мг* **XVIII**, т. пл. 160—161,8° (из CH_3OH). Восстановление **XVI** с помощью Li в жидком NH_3 (55 мин.) с последующим хроматографированием привело с выходом 66% к **XIX**, т. пл. 168—170° (из водн. ацетона), $[\alpha]D$ +27,5°, 3-ацетат **XIX**, т. пл. 125—126°, $[\alpha]D$ +16,7. Восстановление же 450 *мг* **XVI** с помощью Na-Hg в спирте (20°, 1 час, 80°, 3,5 часа) привело к 422 *мг* продукта с т. пл. 146—150°, $[\alpha]D$ —1,2°, ацетилированием которого получено, после хроматографирования, 100 *мг* в-ва, гидрированного с Pd/C в диоксане в **XVIII**, т. пл. 165—166° (из водн. CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ —10,5°. Восстановление 200 *мг* **XVI** с Na в кипящем $C_5H_{11}OH$, гидрирование продукта р-ции с Pd/C в спирте и хроматографирование привели к **IX**, выход 10%, т. пл. 103—107°. При восстановлении 403 *мг* **XVII** с помощью Li в жидком NH_3, хроматографировании на Al_2O_3 и ацетилировании получено 108 *мг* 3-ацетата эргостанол-3β-она-11 (**XX**), т. пл. 138—139°, $[\alpha]D$+ +33,5° и 99 *мг* в-ва, т. пл. 118—119° (из CH_3OH-ацетона), по-видимому, 3,11-диацетата эргостандиола или Δ^{8}-эргостендиола. Восстановлением 1 *г* **XII** Na-Hg в CH_3COOH получен 3-ацетат $\Delta^{8(14),22}$-эргостадиенол-3β-она-11 (**XXI**), выход 67%, т. пл. 115,2—116°, $[\alpha]D$+ +42°, изменяющийся при действии метанольного HCl и метанольного KOH. При кипячении 0,300 *г* **XVI** в спирт KOH (3 часа, N_2) и ацетилировании получено 0,267 *г* 3-ацетата $\Delta^{8,22}$-14-эпиэргостадиенол-3β-она-11 (**XXII**), т. пл. 114—114,4° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +133,2°, гидрирование которого привело к маслообразному продукту. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ при 25°. Приведены данные УФ-спектров для **II**, **IV**, **IVa**, **IVб**, **VII**, **XI**—**XVII**, **XIVa**, **XXII** и ИК-спектров **XX** и **XXI**.

А. Камерницкий

54501. Промежуточные соединения для синтеза кортикостероидов. V. Перегруппировки стероидов с окисленным кольцом *C*. Аньелло, Пинсон, Лобак (Corticosteroid intermediates. V. Rearrangements of *C*-ring oxygenated steroids. Agnello E. J., Pinson Rex Jr, Laubach G. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4756—4760 (англ.)

При поисках удобных путей превращения 3-ацетата 11α,14α-эпидиоксида-$\Delta^{6,8,22}$-эргостатриенола-3β (**I**) в 11-кетосоединения (см. пред. реф.) обнаружено, что **I** при кипячении с третичными аминами или Zn превращается в 3-ацетат (**II**) 8α,14α,9α,11α-диоксидо-$\Delta^{6,22}$-эргостадиенола-3β (**IIa**). Гидрирование **II** приводит к 3-ацетату $\Delta^{6,8,22}$-эргостатриентриола-3β,11α,14α (**III**).

Восстановлением **II** Zn и KOH получен $\Delta^{6,8,22}$-эргостатриентриол-3β,11α,14α (**IV**), что доказывается превращением **III** и **IV** в один и тот же 3,11-диацетат $\Delta^{6,8(14)22}$-эргостатриентриола-3β,9α,11α (**V**). Обработка **I** метанольным HCl приводит к 3-ацетату $\Delta^{6,8(14)9(11),22}$-эргостатетраенол-3β-она-15 (**VI**), структура которого доказана рядом превращений. Гидрирование **VI** приводит к известному 3-ацетату $\Delta^{8(14)}$-эргостенола-3β (**VII**), а восстановлением **VI** $LiAlH_4$ получен продукт (**VIII**), сходный по УФ-спектру с $\Delta^{6,8(14),9(11)}$-триеном. Гидрированием **VI** на скелетном Ni получен известный 3-ацетат $\Delta^{8(14)}$-эргостенол-3β-она-15 (**IX**). При кипячении 5 *г* **I** с $(C_2H_5)_3N$ (3 часа) выделено 3,5 *г* **II**, т. пл. 172—174° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —38,7°. Аналогичные результаты получены с пиридином. Кипячение 500 *мг* **I** с 2 *г* Zn-пыли в толуоле (22,5 час.) с последующим хроматографированием также привело к **II**, выход 20%. Омылением 300 *мг* **II** CH_3ONa в C_6H_6 и CH_3OH (1 час, 20°) получено 275 *мг* **IIa**, т. пл. 153,5—155° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —45,5°, 250 *мг* которого ацетилировались в 185 *мг* **II**. При окислении 0,5 *г* **IIa** кипячением с $(C_3H_7O)_3Al$ и циклогексаноном в толуоле выделено 225 *мг* в-ва с т. пл. 193—194° с разл. (из CH_3OH) и 160 *мг* в-ва с т. пл. 158—160° (из петр. эф.), оказавшиеся насыщ. кетонами. 468 *мг* **II** при гидрировании с Pd/C в этилацетате дали 455 *мг* **III**, т. пл. 163—165° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —21,2°. При кипячении (3 часа) 1,08 *г* **II** в 27 *мл* спирта с 2,4 *г* Zn-пыли и 0,3 *г* KOH получено 0,95 *г* **IV**, т. пл. 197—199°, который при обработке HCl (к-той) в ацетоне (1,5 часа, 20°) и ацетилировании дал 400 *мг* **V**, т. пл. 171,2—172° (из CH_3OH), $[\alpha]D$— —50,4°. Обработка 500 *мг* **I** или **II** метанольным HCl (100°, 10 мин.) с последующим ацетилированием и хроматографированием привела к **VI**, т. пл. 186—188° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ —145,6°, дающему 2,4-динитрофенилгидразон. Гидрированием 50 *мг* **VI** с PtO_2 в CH_3COOH получено 15 *мг* **VII**, т. пл. 106—107° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +17°. 80 *мг* **VI** при восстановлении $LiAlH_4$ (12 час.) дали **VIII**. Гидрирование 168 *мг* **VI** со

скелетным Ni в этилацетате привело к 13 *мг* **IX**, т. пл. 176—177° (из CH_3OH), [α] *D* +72,5°. Все [α] *D* определены при 25° в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектров для **III**, **V**, **VI** и **VIII**. А. Камерницкий

54502. Синтез 12α-хлоркортизона. Фрид, Херц, Сабо, Моррисон (Synthesis of 12α-chlorocortisone. Fried J., Herz J. E., Sabo Emily F., Morrisson Mary H.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1232—1234 (англ.)

3-ацетат 12α-хлор-5α,22a-спиростандиола-3β,11β был окислен CrO_3 и H_2SO_4 в ацетоне в 3-ацетат 12α-хлор =5α-22a-спиростанол-3β-она-11 (**I**), т. пл. 183—185°, [α] *D*— 80°, превращенный действием $C_5NH_5 \cdot HCl$ и $(CH_3CO)_2O$ в производное фуростена (**II**), т. пл. 118 — 119°, [α] *D* + 7°. Окислением **II** H_2O_2 или CrO_3 в CH_3COOH получен 3-ацетат-16-(4-метил-5-ацетокси)-пентаноат 12α-хлораллопрегнандиол-3β, 16β-она-11, т. пл. 191—193°, [α] *D* — 31°, который после омыления КОН в *трет*-C_4H_9OH ацетилирования и хроматографирования дал 3-ацетат 12α-хлор-Δ^{16}-аллопрегненол-3β-она-11 (**III**), т. пл. 202—204°, [α] *D* + 3°. Окисление **III** H_2O_2 в CH_3OH (0°) привело к 3-ацетату 12α-хлор-16α, 17α-эпоксиаллопрегнанол-3β-диона-11,20, т. пл. 278—280°, [α] *D* — 6°. Последний с HBr в CH_3COOH превращался в 3-ацетат 12α-хлор-16β-бромаллопрегнандиол-3β, 17α-диона-11,20, т. пл. 219—220° (разл.), [α] *D* — 37°, а с HJ в водн. CH_3COOH (40 час., 24°) дал 3-ацетат 12α-хлор-16β-иодаллопрегнандиол-3β, 17α-диона-11,20 (**IV**), т. пл. 188—190° (разл.), [α] *D* — 14°, который гидрировался со скелетным Ni в спирте или диоксане в 3-ацетат 12α-хлораллопрегнандиол-3β, 17α-диона-11,20 (**V**), т. пл. 222—224°, [α] *D* — 44°. Омылением **V** $HClO_4$ в CH_3OH (75°) получен 12α-хлораллопрегнандиол-3β, 17α-дион-11,20, т. пл. 221—222°, [α] *D* — 34°, бромированный в $CHCl_3$ (20°) в 12α-хлор-21-бромаллопрегнандиол-3β,17α-дион-11,20 (**VI**), т. пл. 195—196° (разл.), [α] *D* — 37°. Путем ацетоксилирования **VI** $KHCO_3$ и CH_3COOH в ацетоне получен 21-ацетат 12α-хлораллопрегнантриол-3β, 17α, 21-диона-11,20 (**VII**), т. пл. 158 — 160°, [α] *D* — 17°. Окисление CrO_3 в ацетоне превратило **VII** в 21-ацетат 12α-хлораллопрегнандиол-17α, 21-триона-3,11,20 (**VIII**), т пл. 214—216°, [α] *D* + 4°, превращенный через 2,4-дибромид и 2-иодо-Δ^4-3-кетон (восстановление $CrCl_2$) в ацетат 12α-хлоркортизона (**IX**), т. пл. 199—200°, [α] *D* + 82° и ацетат кортизона. Омылением **IX** $HClO_4$ в CH_3OH получен 12α-хлоркортизон, т. пл. 184—185°, [α] *D* + 65°. 3-ацетат 11β,12β-эпокси-5α,22a-спиростанола-3β при действии HF в $CHCl_3$ (0°) дал 3-ацетат 12α-фтор-5α, 22a-спиростандиола-3β, 11β (**X**), 10—15%, т. пл. 239—241°, [α] *D* — 44° и 3-ацетат 9α-фтор-5α, 22a-спиростандиола-3β,12β (**XI**), т. пл. 251—252°, [α] *D* — 70°; 3,12-диацетат, т. пл. 257 — 258°, [α] *D* — 75°. **X** окислялся CrO_3 в ацетоне в 3-ацетат 12α-фтор-5α, 22a-спиростанол-3β-он-11, т. пл. 203—204°, [α] *D* — 6°. Окислением **XI** CrO_3 получен 3-ацетат 9α-фтор-5α, 22a-спиростанол-3β-она-12, т. пл 256—257°, [α] *D* — 24°, который с метанольным КОН (20°) дал $\Delta^{9(11)}$-дегидрогекогенин, т. пл. 223 — 226°, [α] *D* — 10°, ацетат т. пл. 220—221°. Приводятся спектральные характеристики полученных в-в. А. Камерницкий

54503. Стереохимия боковой цепи стероидных сапогенинов. Каллоу, Масси-Бересфорд (The stereochemistry of the side chain of the steroidal sapogenins. Callow R. K., Massy-Beresford P. N.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1146—1147 (англ.)

Введение в неотигогенин (**I**) и тигогенин (**II**) Δ^{24}-двойной связи привело к одному и тому же соединению, чем доказывается эпимерия **I** и **II** только по $C_{(25)}$. Окислением **I** и **II** CrO_3 получены соответственно 23-кетонеотигогенин (**III**) и 23-кетотигогенин (**IV**). Бромирование **III** и **IV** привело соответственно к 24-бромо-**III** и 24-бромо-**IV**, омыленным спирт. КОН (20°) в 24-окси-**III** (**V**) и 24-окси-**IV** (**VI**). Окисление воздухом в щел. р-ре превратило **V** и **VI** в 23,24-дикетонеотигогенин (**VII**) и 23,24-дикетотигогенин (**VIII**). При обработке **VII** и **VIII** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином образовался один и тот же диацетат, т. пл. 222—226°, $[\alpha]^{20} D$ —95°; являющийся Δ^{24}-3β,24-диауетокси-23-кетосапогенином. На основании конформационного анализа делается вывод о том, что нормальные и изосапогенины различаются только конфигурацией при $C_{(25)}$, причем у сапогенинов 26-метильная группа занимает аксиальное положение, а у изосапогенинов — экваториальное положение. А. Камерницкий

54504. Корельборин П. Тропп М. Я., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1786—1790

Выделенный ранее (РЖХим, 1954, 14940) из корней морозника краснеющего гликозид корельборин П (**I**) подвергнут энзиматич. расщеплению (pH 5,2) ферментом из печени свиньи. При этом получены *d*-глюкоза (**II**) и глюкозид (**III**) $C_{20}H_{42}O_2 \cdot H_2O$, выход ~ 20%, т. пл. 234—241° (из водн. ацетона). **III** имеет дважды ненасыщ. шестичленное лактонное кольцо (УФ-спектр) и является сердечным ядом; его биологич. активность, 0,0904 *мг/кг* веса кошки, близка **I**. Расщепление **I** панкреатич. соком улитки или приготовленным из него сухим препаратом (в 50%-ном спирте, разведение 1 : 750, pH 5,5—5,6, 96 час. 32—33°) приводит к **II** и **III**, выход 65%. Последующим кислым гидролизом по Манниху из **III** приготовлены *l*-рамноза и смесь агликонов, которая разделена на Al_2O_3. Хлороформом и $CHCl_3$-CH_3OH (200 : 1) вымыт биологически не деятельный агликон с т. пл. 206—209° (из ацетона или CH_3OH). Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (100 : 1) извлечен генин с двойной т. пл. 150° и 212° (из 50%-ного сп.), обладающий биологич. активностью. Лактонное кольцо в обоих генинах сохранилось. Г. Сегаль

54505. Об эхинулине. Сообщение VI. (XII по химическому исследованию *Aspergillus glaucus*). Куилико, Кардани, Пьоцци [Sull' echinulina. Nota VI (XII di ricerche chimiche nel gruppo dell'aspergillus glaucus). Quilico Adolfo, Cardani Cesare, Piozzi Franco], Gaz. chim. ital., 1956, 86, № 4, 211—233 (итал.)

Продолжалось выяснение строения эхинулина (**I**) и гексагидроэхинулина (**II**) (см. РЖХим, 1956, 68469). УФ-спектры **I** и **II** близки к УФ-спектрам индольного основания $C_{21}H_{33}N$—$C_{22}H_{35}N$ (**III**), полученного пиролизом **II** (см. ссылку выше), и 2,5,7-триметилиндола (**IV**), УФ-спектр **I** характеризуется 3 $\lambda_{макс}$ 230 *мμ* (lgε 4,60); 279 *мμ* (lgε, 3,98) и 286 *мμ* (lgε 3,96) а **II**—**IV** — 4 $\lambda_{макс}$ в областях 223—228 *мμ*; 273—278 *мμ*; 283—284 *мμ* и 293—294 *мμ*. Таким образом, неиндольная часть молекулы **I** и **II** не имеет селективной адсорбции в УФ-области. Содержание в молекуле **I** и **II** 2,3,5-тризамещ. системы индола со свободной NH-группой подтверждается образованием азокрасителей при сочетании **I** и **II** в среде CH_3COOH или спирта и сходством этих красителей с красителями, полученными при азосочетании **III**, **IV** и индольного основания $C_{21}H_{29}N$—$C_{22}H_{31}N$ (**V**), образующегося при пиролизе **I**.

Эти выводы согласуются с ИК-спектрами **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** и некоторых их азокрасителей. Получены следующие азокрасители (даны компоненты, т. пл. °C, окраска): **II** и сульфат *n*-нитрофенилдиазония (**VI**),

A R″ = CH-CH$_2$, R + R′ = C_9H_{16}; R (или R′) $\geqslant C_4H_7$; *Б* R″ = C_2H_5; R + R′ = C_9H_{20}, R (или R′) $\geqslant C_4H_9$

245—260, красно-коричневая (при окислении этого красителя посредством $KMnO_4$ образуется амид α-диметилмасляной к-ты); **II** и сульфат *n*-бромфенилдиазония (**VII**), 273 (из сп.), оранжевая; **I** и **VI**, 180—185, кирпично-красная; **III** и **VI**, 128 (из сп.), красная; **V** и **VII**, 119, оранжевая; **IV** и **VI**, 244—245 с разл. (из водн. пиридина, 1 : 1), красно-зеленоватая; **V** и **VII**, 168 (из водн. пиридина, 1 : 1), оранжевая. Сравнение ИК-спектров **I**, **II**, **IV** и диметилкетопиперазина подтверждает наличие в молекуле **I** и **II** дикетопиперазиновой группировки. Гидролиз **II** кипячением несколько минут с 48%-ной HBr привел к L (+)-аланину (**VIII**), выход 75—80%, и *трет*-амилбромиду (**IX**), выход 45%. Помимо **VIII** и **IX** при гидролизе **II** образуется немного желтой аминокислоты, т. пл. 208—209° с разл., которая содержит органич. связанный Br и которая при окислении $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 дает жирные к-ты и ацетон, а также немного белой аминокислоты с т. пл. 230—232° с разл., которая при нагревании декарбоксилируется и не содержит Br. При гидролизе **I** посредством 48%-ной HBr с выходом 58% получен **VIII**. На основании полученных результатов **I** и **II** приданы соответственно частичные структуры *A* и *Б*.
Л. Яновская

54506. Биогенетические взаимоотношения дитерпеновых алкалоидов. Валента, Уиснер (Biogenetic interrelationschips of diterpene alkaloids. Valenta Z., Wisner K.), Chemistry and Industry, 1956, № 17, 354 (англ.)

На основе ф-лы атизина (I) и ветхина делается предположение о тесной биогенетич. связи **I** с алкалоидами типа ликоктонина и другими полизамещ. алкалоидами типа аконита.
В. Пасешниченко

54507. Химическая оценка препаратов ***Rauwolfia serpentina*****. Карол, Бейнс, Вулф, Фалшер** (The chemical evaluation of *Rauwolfia serpentina* preparations. Carol Jonas, Banes Daniel, Wolf Jacob, Fallscheer Herman O.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 4, 200—203 (англ.)

Предложен метод хим. идентификации и испытания корней *Rauwolfia serpentina* и препаратов из них, основанный на определении наиболее важных алкалоидов — эфиров к-т триметоксибензойной (**I** — к-та) и триметоксикоричной (**II** к-та). Отделение слабоосновных алкалоидов проводят с помощью распределительной хроматографии в системе жидкость — жидкость (см. РЖХим, 1957, 32308). Целит 545 (150 *г*) кипятят с 1 *л* разб. HCl 10 мин., промывают H_2O до нейтр. р-ции на метилоранж, высушивают при 100° и прокаливают 2 часа при 500° получают обработанный целит (Ц). В трубку для хроматографирования длиной 40 *см* помещают 1,5 *г* Ц, 1 *мл* 2%-ного $NaHCO_3$ и 0,4 *мл* спирта, выше — 10 *г* Ц, смоченного 10 *мл* буфера (10,5 *г* лимонной к-ты, 10 *мл* 1 н. NaOH, воды до 500 *мл*, спирта 200 *мл*). 2,5—3 *г* измельченных корней или их эквивалент в таблетках или экстракте смешивают с 20 *мл* спирта, нагревают 30 мин. при 55—65°, охлаждают, прибавляют 30 *мл* $CHCl_3$, встряхивают 30 мин. и фильтруют. 10 *мл* фильтрата смешивают с 12 *мл* изооктана и 15 *г* Ц, предварительно смоченного 10 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, смесь количественно переносят в колонку. Смешивают 200 *мл* изооктана, 100 *мл* $CHCl_3$, 100 *мл* H_2O, 40 *мл* спирта и взбалтывают 20 мин. Верхний слой используют для промывания колонки со скоростью 2—4 *мл* в 1 мин. Первую часть элюата отбрасывают, следующие 110 *мл* собирают, добавляют 10 *мл* спирта и выпаривают в вакууме при 50—60°. Остаток растворяют в 15 *мл* спирта, прибавляют NaOH и кипятят 20 мин. Разбавляют водой, подкисляют H_2SO_4, нейтрализуют $NaHCO_3$ и извлекают $CHCl_3$ (3 × 20 *мл*). Экстракт промывают 10 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaHCO_3$. Объединенные водн. р-ры подкисляют H_2SO_4, извлекают $CHCl_3$ (10 *мл* и 3 × 4 *мл*). Экстракт промывают водой и разбавляют до 25 *мл*. Измеряют абсорбцию полученного р-ра в спектрофотометре. Вес резерпина в *мг* в испытуемом образце вычисляют при помощи абсорбционной спектрофотометрии при длинах волн 270 и 300 *мμ*. Для идентификации экстрактов корней *R. serpentina* предложен метод восходящей хроматографии на бумаге в камере, насыщ. NH_3. Смешивают 2 *мл* $HCONH_2$, 60 *мл* *н*-гептана и 40 *мл* CCl_4, к верхнему слою добавляют 2,5 *мл* *трет*-C_4H_9OH (система А); 40 *мл* C_6H_6, 60 *мл* изооктана, 2 *мл* $HCONH_2$ — верхний слой (система Б). Хроматограмму высушивают при 90°, опрыскивают CCl_3COOH, вновь высушивают и рассматривают в УФ-свете.
А. Данилова

54508. Синтез аналогов резерпина из раувольсцина — алкалоида из ***Rauwolfia canescens*** **Linn. Чаттерджи, Талапатра** (Synthesis of reserpine analogue from rauwolscine — the alkaloid of *Rauwolfia canescens* Linn. Chatterjee A., Talapatra S. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 12, C237—C239 (англ.)

Из раувольсцина (I) синтезирован аналог резерпина (РЖХимБх, 1957, 12257) — 3,4,5-триметоксибензоилраувольсцин (II), который обладает сильным гипотенсивным, но слабым седативным действием. 0,5 *г* **I** и 1,5 *г* 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2COCl$, 15 *мл* безводн. C_5H_5N выдерживают 5 дней при 20°; продукт р-ции хроматографируют на окиси алюминия при вымывании C_6H_6, выделен **II**, т. пл. 236—238° (из. сп.).
Л. Шахновский

54509. Синтетические алкалоиды. Полный синтез резерпина. Пфейль (Synthetische Alkaloide. Die Totalsynthese des Reserpins. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 3, 89—101 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 4537.

54510. Синтез производных гармина. I. Корецкая Н. И., Данилова А. В., Уткин Л. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 542—545

Синтезированы производные гармина (I) и тетрагидрогармина (II); Ind-N-(β-диэтиламино)-этил-I (III); Ind-N-бензил-I (IV); Py-N-иодметилат-**IV** (**V**); Py-N-хлорметилат-**IV** (**VI**) Py-N-хлор-(β-диэтиламино)-этилат-I (**VII**); Py-N-(β-диэтиламино)-этил-**II** (**VIII**); этиловый эфир норгарминкарбоновой к-ты (**IX**) и тетрагидроноргарминкарбоновая к-та (**X**). 5 *г* **I**, 1,4 *г* порошка KOH, 75 *мл* ксилола, 3 часа кипения с перемешиванием; добавлено 3,25 *г* диэтил-(β-хлорэтил)-амина (**XI**) и 25 *мл* ксилола, 3 часа кипения, получен дихлоргидрат **III**, выход 75,1%, т. пл. 270—271° (моногидрат; из CH_3OH-сп., 1 : 1). Хлоргидрат **IV** получен аналогично, выход 39,5%, т. пл. 244—244,5° (из ацетона-CH_3OH, 1 : 1); **IV**, т. пл. 133—134° (из 75%-ного CH_3OH). 0,75 *г* **IV**, 1 *г* CH_3J, 10 *мл* CH_3OH, 3 часа кипения, получен **V**, выход 90%, т. пл. 265—267° (из CH_3OH). **VI**, выход 93,7%, т. пл. 243—244° (моногидрат; из воды). 5 *г* **I**, 3,25 *г* **XI**, 100 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$, 3 часа кипения, получен **VII**, выделен хлоргидрат, выход 96,3%, т. пл. 252—253° (моногидрат; из

CH_3OH-сп., 1 : 1). 1,6 *г* **II**, 1 *г* **XI**, 25 *мл* безводн. спирта, 1 час кипения, при хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 (из $CHCl_3$) выделен **VIII**, выход 54%, т. пл. 95—97° (моногидрат; из водн. эф.); пикрат, т. пл. 186—187° (из ацетона). 2 *г* норгарминкарбоновой к-ты (**XII**) (т. пл. 237—238°) в 40 *мл* безводн. спирта насыщают HCl-газом и кипятят 6 час., операция повторена дважды, получен хлоргидрат **IX**, выход 30,8%; **IX**, т. пл. 132—133° (водн. ацетон). XII восстановлена Na в безводн. спирте до X, выход 55,9%, т. пл. 200,5—201°. Н. Корецкая

54511. **Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 20. Новые алкалоиды из калебасс (С-алкалоиды Q, R, S и псевдофлуорокурин). Мейер, Шмид, Каррер** (Weitere neue Calebassenalkaloide (C-Alkaloide Q, R, S und Pseudo-fluorocurin). 20. Mitteil und über Calebassenalkaloide. Meyer H., Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1208—1213 (нем.)

Кроме ранее выделенных алкалоидов из калебасс (из Венесуэлы) — дигидротоксиферина, курарина, калебассина и флуорокурарина выделены новые С-алкалоиды: Q (I), R (II), S (III) и псевдофлуорокурин (IV). Извлечение производят 90%-ным CH_3OH; алкалоиды выделяют в виде рейнекатов, которые переводят в хлориды, далее в-ва разделяют, пользуясь распределительной хроматографией на бумажном порошке. I — третичное основание $(C_{22}H_{27}O_3N_3)x$ ($x = 1$ или 2), т. пл. 276—283° (разл.); относится к индольным алкалоидам. II, четвертичное аммониевое основание $(C_{21}H_{27}O_2N_2{+}OH^-)_x$ (x — неизвестен); хлорид, т. пл. 312° (разл.); перхлорат, т. пл. 317° (разл.); относится к индолиновым алкалоидам. III, третичное основание, $C_{19-20}H_{22-24}N_2$; пикрат, т. пл. 250°; УФ-спектр близок спектру токсиферина. IV — четвертичное основание, пикрат, $C_{20}H_{25}O_2N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$, т. пл. 179° (из водн. ацетона). IV является производным индоксила. Сообщение 19 см. РЖХим, 1957, 4539. К. Уткина

54512. **Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 21. Калебасс — алкалоиды из коры одного южноамериканского растения. Мейер, Шмид, Вазер, Каррер** (Calebassen-Alkaloide aus der Rinde einer südamerikanischen Pflanze. 21 Mitteilung über Calebassen-Alkaloide. Meyer H., Schmid H., Waser P., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1214—1218 (нем.)

Из неидентифицированного бразильского растения (по-видимому, из сем. *Viburnaceae*) изолированы С-ксантокурин, С-алкалоид P, выделенные ранее, и новые алкалоиды кроцеокурин и криптокурин (I). Главным алкалоидом является I, который обладает характером четвертичного аммониевого основания. Получен кристаллич. тетрафенилборат I: $(B^-(C_6H_5)_4 \cdot C_{20}H_{27}O_2N_2^+)_x$ или $(B^-(C_6H_5)_4 \cdot C_{20}H_{29}O_2N_2^+)_x$ (где $x = 1$ или 2), т. пл. 127° (из ацетона). I обладает УФ-спектром, характерным для производных индола, содержит 1 (или 2) N—CH_3-группы, при гидрировании присоединяет 1 моль H_2 (на $C_{20}H_{27}O_2N_2^+$). Гидро-I образует кристаллич. тетрафенилборат, т. пл. 147—152°. При гидрировании характер УФ-спектра не изменяется. I обладает незначительной токсичностью, для мышей смертельная доза 13 *мг/кг*. К. Уткина

54513. **Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 22. К изучению С-калебассина и алкалоидов группы калебассина. Бернауэр, Бехли, Шмид, Каррер** (Zur Kenntnis des C-Calebassins und der Alkaloide der Calebassin-Gruppe. 22. Mitteilung über Calebassenalkaloide. Bernauer K., Bächli E., Schmid Hans, Karrer P.), Angew. Chem., 1957, 69, № 1—2, 59—60 (нем.)

Ранее (см. пред. реф.) описан переход С-дигидротоксиферина (I) в С-калебассин (II). Хлорид II (III) и тетрагидрокалебассинхлорид (IV), полученные из пикрата или иодида пропусканием через Cl^- форму амберлита IRA-400, при подщелачивании не дают смещения в полосе УФ-спектра в сторону длинных волн. Перекристаллизовывая хлорид в присутствии HCl из CH_3OH — эфира, получают препарат, который дает смещение ~ 12 *mμ* и который обозначен С-калебассин А (V). Сравнение III и V показало, что хлорид V имеет добавочную по сравнению с III полосу при 260 *mμ*. При стоянии р-ров **III, V** и иодида II с конц. HCl наблюдается появление окрашивания от желтого до красного, из р-ров получено новое соединение *изо*-калебассин (VI). При действии на III $HClO_4$ выделен перхлорат **VI**, $C_{40}H_{50}O_2N_4\ (ClO_4) \cdot HClO_4$. Хромофор **VI** отличается от III. При нагревании 60° иодида **VI** в абс. CH_3OH без доступа воздуха в течение длительного времени получают «соединение 1», $C_{40}H_{50}O_2N_4J_2$. При каталитич. восстановлении **VI** в щел. среде переходит в третичное основание, сохраняя желтую окраску. Продукт окисления **VI** выделен в кристаллич. форме в виде иодида, назван «соединение 2», $C_{40}H_{50}O_4N_4J_2 \cdot 2H_2O$. Приведена таблица значений $\lambda_{макс}$ и $\lg\varepsilon$ для всех в-в в различных р-рителях. Восстановление хлорида **VI** $NaBH_4$ с последующим действием к-той приводит к в-ву со спектром **II**. К. Уткина

54514. **О сократине, обелине и других побочных алкалоидах в дыме сигар. Куфнер, Шик, Бюн** (Über die Sokratine, das Obelin und andere Nebenalkaloide des Zigarrenrauches. Kuffner Friedrich, Schick Karl, Bühn Herbert), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 6, 749—762 (нем.)

Разделение алкалоидов сигарного дыма достигается путем хроматографирования в колонке с целлюлозным порошком. Сигару сжигали механически за 20—30 сек., продукты сожжения поглощали 5%-ной H_2SO_4 в 50%-ном спирте. При разделении хроматографированием применяли 10 р-рителей, подбирая дающие более резкую разницу в значениях R_f для близких алкалоидов: для анатабина и *м*-никотина (I) — смесь CH_3OH: *изо*-$C_5H_{11}OH$: C_6H_6 : 2 *M* ацетатный буфер с pH 5,7 (31 : 15 : 50 : 8); для α,β-бипиридила (II) (пикрат, т. пл. 168°, пикролонат 240°) и миосмина (III) — $C_4H_9OH : C_6H_6$: ацетатный буфер (85 : 5 : 30), бумага, пропитанная 0,2 *M* NH_4Cl; **II и III** отделяют от никотеллина, никотирина (**IV**) (т. пл. пикрата 171°, пикролоната 224°) и норникотирина, применяя 15%-ный водн. р-р NaCl; для отделения N-метиланабазина от N-метиланатабина применяют смесь *трет*-$C_5H_{11}OH$: ацетатный буфер (1 : 1) и бумагу, пропитанную 0,2 *M* тартратом аммония или $C_4H_9OH : C_5H_5N$: вода (3 : 1 : 3) и 0,2 *M* тартрат аммония. Последний р-ритель употребляют для N-окиси никотина (**V**). Установлена идентичность γ-сократина и (—)-норникотина. α и β-сократины состоят главным образом, из **II** и **IV**. Обелин является пикратом аммония. В сигарном дыме найдены **II, III, IV, V**, никотин, норникотин, анабазин, анатабин, никотон, никотиновая к-та и еще ~**6** неизвестных и неидентифицированных в-в. **I** в дыме и в сигарах не обнаружен. К. Уткина

54515. **Строение генцианина. Говиндачари, Нагараджан, Раджаппа** (Structure of gentianine. Govindachari T. R., Nagarajan K., Rajappa S.), Chemistry and Industry, 1956, № 38, 1017; J. Chem. Soc., 1957, Febr., 551—556 (англ.)

Из *Enicostemma littorale* Bl. (*Gentianaceae*) выделен алкалоид $C_{10}H_9O_2N$ (I), оказавшийся идентичным с генцианином, выделенным ранее (Проскурнина Н. Ф., Ж. общ. химии, 1944, 14, 1148; Проскурнина Н. Ф. и др., Докл. АН СССР, 1949, 66, 437) из *Gentiana Kirilowi* и ряда других растений. Спектральным иссле-

дованием и синтезом дигидро-I (II) показано, что I имеет строение (Ia). Синтезирован также лактон (III), оказавшийся неидентичным II, (см. ссылки выше), а также лактон (IV). Этиловый эфир α-этил-β-кетовалериановой к-ты при встряхивании (6 дней) с водн. NH_3 (*d* 0,9) и последующей обработке $CH_2CNCOOC_2H_5$ дал 3-циан-4,5-диэтил-2,6-диоксипиридин, т. пл. 186—187° (разл.). Последний действием $POCl_3$ превращен в соответствующий 2,6-дихлорнитрил, который при гидрировании над $PdCl_2$ в CH_3OH +

Ia R = CH=CH₂, R' = H; II R = C₂H₅, R' = H; VI R = C₂H₅, R' = CH₂OH; III R = C₂H₅; IV R = H

+ CH_3COOK дал нитрил 4,5-диэтилникотиновой к-ты, пикрат, т. пл. 144—145,5° (из воды). Гидролиз нитрила 72%-ной H_2SO_4 привел к свободной к-те, т. пл. 115—116°. Действием на к-ту H_2O_2 в CH_3COOH получена ее N-окись, т. пл. 190—192°. Нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ (РЖХим, 1955, 5621) N-окись превращена в III; пикрат, т. пл. 148—149° (из CH_3OH, затем из воды). Подобно 4,5-диэтилникотиновой к-те аналогичным рядом р-ций синтезирована 4-метил-5-этилникотиновая к-та (V): к-та V получена исходя из 3-циан-4-метил-5-этил-2,6-диоксипиридина, через соответствующий дихлорнитрил, давший при гидрировании нитрил V, т. кип. 120°/7 *мм*; пикрат, т. пл. 157—158° (из воды). Гидролизом нитрила получена V, т. пл. 163—165° (из сп.-эф.). Действием на V избытка CH_2O (24 часа, 100°, запаянная трубка) синтезирован лактон (VI), т. пл. 168—169°, идентичный полученному при действии CH_2O на II. Для синтеза II нагревали Na-соль V с 40%-ным CH_2O (15 час.). Продукт оказался идентичным полученному гидрированием из природного I. Этиловый эфир β-кетовалериановой к-ты при кипячении с $CH_2CNCONH_2$ в смеси пиперидина с CH_3OH дал 3-циан-4-этил-2,6-диоксипиридин, т. разл. 260°, который аналогично тому, как описано при синтезе V, превращен через дихлорнитрил в нитрил 4-этилникотиновой к-ты, т. кип. 92°/3—4 *мм*; пикрат, т. пл. 153—155° (из воды). Действием на полученную к-ту 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH (11 час., 70°) получена ее N-окись, т. пл. 187—188° (из воды). Последняя в смеси диоксана с $(CH_3CO)_2O$ превратилась в IV; IV получен также нагреванием той же N-окиси с $(CH_3CO)_2O$ до полного ее растворения с последующей выдержкой ~12 час. при ~20°; масло; пикрат, т. пл. 153—154°. См. также РЖХим, 1956, 68470. В. Ш.

54516. **7-окси-3,6-дитиглилокситропан — новый алкалоид, выделенный из корней *Datura*.** Эванс, Партридж (7-hydroxy-3 : 6-ditiglyloxytropane, a new alkaloid isolated from the roots of *Datura*. Evans W. C., Partridge M. W.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1102—1103 (англ.)

В корнях рода *Datura* установлено наличие нового алкалоида тропанового ряда — 7-окси-3,6-дитиглилокситропана (I), $C_{18}H_{27}O_5N$, выделенного в виде бесцветной массы; бромгидрат, т. пл. 215—216° (из сп.), $[\alpha]D$ 0°; пикрат, т. пл. 184—185° (из водн. сп.); хлороплатинат, т. пл. 252—253° (разл.; из разб. HCl); оксалат, т. пл. 128—130° (разл.). Структура I установлена щел. гидролизом его в телоидин или метелоидин и тиглиновую к-ту. 1 *кг* молотых корней смочили 500 *мл* воды, смешали с 100 *г* $Ca(OH)_2$ и исчерпывающие экстрагировали эфиром, выделенную смесь оснований перенесли на колонку с 50 *г* кизельгура и 50 *мл* 0,5 *M* фосфатного буфера (pH 6,6) и легким бензином (т. кип. 60—80°) извлекли I. В смеси алкалоидов из корней *D. stramonium* L. и *D. tatula* L. var. *inermis* содержится 10% I, а в смеси из *D. ferox* 30% I.

Л. Шахновский

54517. **Биогенезис морфиновых алкалоидов и родственных веществ.** Бентли (The biogenesis of the morphine alkaloids and related topics. Bentley K. W.), Experientia, 1956, 12, № 7, 251—253 (англ.; рез. нем.)

Высказано предположение о возможном пути биологич. образования тебаина и синоменина из двух энантиоморфных форм лауданина. Замыкание 4,5-оксидного мостика у 7-окси-, 7-амино-, 7-бромо- и 6-оксиминосоединений протекает аналогично биологич. синтезу. Предполагается, что в случае 6-кето-7,8-дигидросоединений морфиновой группы имеет место бромирование в положение 7. В. Пасешниченко

54518. **Оксиморфинаны. Сообщение 9. Опыты рацемизации оптически активных 1-(п-оксибензил)-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолинов.** Бросси, Шнидер (Hydroxy-Morphinane. 9. Mitteilung. Versuche zur Racemisierung optisch aktiver 1-(*p*-Hydroxybenzel)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isochinoline. Brossi A., Schnider O.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1376—1386 (нем.; рез. англ.)

Оптически активные 1-(п-оксибензил)-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолины (I) и их О-метиловые эфиры (II), в целях уничтожения асимметрич. центра дегидрированы соответственно в 1-(п-оксибензил)-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин (III) и его О-метиловый эфир (IV). При восстановлении Na в *изо*-$C_5H_{11}OH$ или каталитич. гидрировании бромбензилатов (в последнем случае через 2-бензил-I (V) и 2-бензил-II (VI)) III и IV превращены в рацемич. I и II. Окислением IV при помощи SeO_2 с последующим гидрированием получен 1-(α-оксианизил)-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин (VII); последний получен также из IV через его N-окись (VIII). К р-ру 51 *г* $C_6H_5(CH_3)_3NCl$ в 100 *мл* CH_3OH прибавляют при т-ре не выше 25° 53 *г* 31,5%-ного р-ра KOH в CH_3OH, 100 *мл* толуола и фильтруют; приготовленную таким образом метилирующую смесь сразу же прибавляют к р-ру 34 *г* (—)-I в 1,1 *л* толуола, от которого предварительно отгоняют половину р-рителя. Смесь размешивают 15 мин. при ~20°, отгоняют CH_3OH, промывают р-ром NaOH и водой, упаривают и перегоняют в высоком вакууме, получают (—)-II, выход 27 *г*, т. кип. 138—140°/0,05 *мм*, который превращают в тартрат (IIa), т. пл. 186—187° (из смеси сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D - 76 \pm 2°$ (*c* 1; CH_3OH); оксалат, т. пл. 180°, $[\alpha]^{20}D - 109 \pm 2°$ (*c* 1; CH_3OH); основание (из IIa), $[\alpha]^{20}D - 148 \pm 2°$ (*c* 2; CH_3OH). Аналогично получают (+)-II, который превращают в хлоргидрат (IIб), т. пл. 191—193°, $[\alpha]^{20}D + 139 \pm 2°$ (*c* 1; в CH_3OH); оксалат, т. пл. 178—180°, $[\alpha]^{20}D + 108 \pm 2°$ (*c* 1; в CH_3OH); основание (из IIб), $[\alpha]^{20}D + 150 \pm 2°$ (*c* 2; CH_3OH). Р-р 12 *г* (+)-I в 100 *мл* CH_3OH гидрируют 12 час. в присутствии следов KOH над 3 *г* 5%-ного Pd/C при 160—180° и 100 *ат*, получают 11 *г* неочищ. (+)-1-(п-оксибензил)-*транс*-декагидроизохинолина, который превращают в оксалат (IX), т. пл. 176—178° (из воды); основание (из IX), т. пл. 185—186°, $[\alpha]^{20}D + 80 \pm 2°$ (*c* 0,5; в CH_3OH). Смесь 12 *г* (—)-II, 30 *г* 1-метилнафталина и 5 *г* скелетного Ni нагревают при размешивании 4 часа при 210° в атмосфере N_2, получают 11,2 *г* IV, который превращают в пикрат (IVa), т. пл. 147—148°; бромгидрат (IVб), т. пл. 215—216° (из смеси сп.-эф.); иодметилат, т. пл. 169° (из смеси сп.-эф.); основание (из IVa), т. пл. 38°; IV получен аналогично при дегидрировании *рац*-II. Суспензию 30 *г* IVб в 120 *мл* 48%-ной HBr кипятят 2 часа, получают бромгидрат III (IIIa), выход 26 *г*, т. пл. 235—237°; основание (из IIIa), т. пл. 172—174° (из водн. сп.); III получен дегидрированием 49 *г* *рац*-I при нагревании (5 час., 200°) с 5 *г* 10%-ного Pd/C в 250 *мл* тетралина, выход 26 *г*. При аналогичном дегидрировании 19,6 *г*

(+)-I и обработке реакционной смеси $(CH_3CO)_2O$ получен О-ацетил-III (X), выход 19,5 *г*, т. кип. 161°/0,03 *мм*, т. пл. 128—129° (из ацетона); бромгидрат, т. пл. 235—237°. Смесь 25,2 *г* **IV**, 100 *мл* сухого ацетона и 18 *г* $C_6H_5CH_2Br$ кипятят 1 час, упаривают досуха, остаток растворяют в теплом ацетоне и разбавляют эфиром, получают бромбензилат **IV** (**XI**), выход 38 *г*, т. пл. 137—139°. Аналогично получают бромбензилат **X** (**XII**), выход 38 *г* (из 28 *г* **X**), т. пл. 112—114°. К р-ру 16,8 *г* **XI** в 150 *мл* спирта прибавляют 13,4 *мл* 3 н. р-ра NaOH и гидрируют над 0,3 *г* Pt (из PtO_2); после поглощения 1 моля H_2 прибавляют 26,8 *мл* 3 н. HCl и гидрируют до поглощения 2-го моля H_2; получают **VI**, выход 12,2 *г*, который превращают в хлоргидрат, т. пл. 193—195° (из смеси сп.-эф.). Аналогично из 19 *г* **XII** (с CH_3ONa вместо NaOH) получают 11,4 *г* **V**, который превращают в бромгидрат (**Va**), т. пл. 211—213°; основание (из **Va**), т. пл. 116—117° (из водн. сп.). Р-р 9,4 *г* **VI** в 300 *мл* CH_3OH гидрируют 48 час. над 10 *г* 5%-ного Pd/C, получают *рац*-II, выход 7,3 *г*. При гидрировании 4,7 *г* бромгидрата **V** в 100 *мл* CH_3OH над 5 *г* скелетного Ni (в присутствии 0,6 *г* CH_3ONa) получают *рац*-I, выход (в виде хлоргидрата) 2,8 *г*. *Рац*-II получен также при восстановлении 12,5 *г* **IV** действием 11,5 *г* Na в 250 *мл изо*-$C_5H_{11}OH$, выход 10,2 *г*. Аналогично восстановлением **III** получен *рац*-I. К р-ру 37 *г* **IV** в 20 *мл* диоксана прибавляют 18 *г* SeO_2, кипятят 12 час., упаривают, растворяют при нагревании в 3 н. HCl, подщелачивают NaOH и извлекают $CHCl_3$, получают 1-анизоил-5,6,7,8-тетрагидроизохинолин (**XIII**), т. кип. 160—165°/0,05 *мм*; пикрат (**XIIIa**), т. пл. 184° (из ацетона); основание (из **XIIIa**), т. пл. 65—66° (из петр. эф.). При гидрировании **XIII** над Pt (из PtO_2) в спирте получают **VII**; сульфат, т. пл. 197—198°. При кипячении **VII** с $(CH_3CO)_2O$ получают О-ацетил-**VII** (**XIV**); пикрат, т. пл. 158°. К р-ру 14 *г* **IV** в 50 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 15 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 3 часа при 80° (т-ра бани), подщелачивают р-ром K_2CO_3, промывают эфиром, извлекают $CHCl_3$ (12 час.), вытяжку упаривают и обрабатывают этилацетатом, получают **VIII**, выход 5,8 *г*, т. пл. 149—150° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 126—127° (из CH_3OH). Р-р 5 *г* **VIII** в 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при ~ 100° и упаривают досуха, получают **XIV**, выход 5,2 *г*, т. кип. 150°/0,01 *мм* (т-ра бани). При гидролизе **XIV** водн.-спирт. р-ром NaOH получен **VII**, который действием $K_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH превращен в **XIII**. При фармакологич. испытании **III**, **IV** и **VII** найдено, что все они обладают папавериноподобным действием. Сообщение 8 см. РЖХим, 1957, 19352.

А. Травин

54519. Оксиморфинаны. Сообщение 10. О продукте фотоокисления (+)-3-метокси-N-метилморфинана. Хефлигер, Бросси, Шопар-ди-Жан, Вальтер, Шнидер (Hydroxy-Morphinane. 10. Mitteilung. Über ein Photooxydationsprodukt von (+)-3-Methoxy-N-methyl-morphinan. Häfliger O., Brossi A., Chopard-dit-Jean L. H., Walter M., Schnider O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 7, 2053—2062 (нем.; рез. англ.)

При фотоокислении 3-метокси-N-метилморфинана (**I**) образуется 3-метокси-10-оксо-N-метилморфинан (**II**) (в водн. р-рах бромгидрата (+)-I на свету через 3 дня образуется 10% (—)-**II**). **II** получен также окислением **I** CrO_3. При восстановлении **II** $LiAlH_4$ выделены 3-метокси-10-окси-N-метилморфинан (**III**) и **I**, а по Клеменсену получен 3-метокси-13-(β-метиламиноэтил)-5,6,7,8,10,13,14-октагидрофенантрен (**IV**), строение которого подтверждено синтезом из бромбензилата **I**; расщеплением по Гофману получен 3-метокси-13-(β-метилбензиламиноэтил) - 5,6,7,8,13,14-гексагидрофенантрен (**V**). Последний восстановлен в 3-метокси-13-(β-метилбензиламиноэтил) - 5,6,7,8,9,10,13,14-октагидрофенантрен (**VI**) и каталитически дебензилирован в **IV**. Введение карбонильной группы в положение 10 производных (+)-морфинана уменьшает их противокашлевые свойства, а соответственные производные (—)-ряда почти полностью теряют при этом аналгетич. активность. К 20 *г* (+)-I и 9 *г* CrO_3 в 3,5 *л* 1 н. H_2SO_4 добавлено (20°, 6 час.) 500 *мл* 10 н. H_2SO_4. Получено 16 *г* (—)-**II**, т. пл. 189—190° (из CH_3OH с сублимацией при 180°/0,1 *мм*), $[\alpha]^{20}D$ —140° (*c* 1,5; $CHCl_3$); иодметилат, т. пл. 243—245° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —3° (*c* 1,0; H_2O; оксим, т. пл. 265° (из сп.). Из (—)-I получен аналогично (+)-**II**. 10 *г* (—)-**II** восстановлены 7 *г* $LiAlH_4$; выделено 4,5 *г* хлоргидрата (—)-**III**, т. пл. 180—182° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +14° (*c* 1,5; $CHCl_3$); (—)-**III**, т. пл. 136° (из водн. CH_3OH с сублимацией при 127°/0,001 *мм*), $[\alpha]^{23}D$ —18° (*c* 1,8; $CHCl_3$). Из 0,57 *г* (—)-**II** получено после восстановления 0,3 *г* пикрата (—)-**IV**, т. пл. 160—161° (из водн. сп.); (—)-**IV**, т. кип. 140—150° (в бане)/0,005 *мм*, $[\alpha]^{18}D$ —4,6 (*c* 2,3; $CHCl_3$). Из 20 *г* бромбензилата (+)-I (т. пл. 233—235° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +46° (*c* 2,0; CH_3OH)) получено 15 *г* бромгидрата (—)-**V** (**VII**), т. пл. 178—180° (из *н*-бутанола-эф.), $\alpha^{23}D$ —72° (*c* 2,0; CH_3OH). 2,2 *г* **VII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH гидрированы с Pt из 0,1 *г* PtO_2, получено 1,3 бромгидрата (+)-**VI**, т. пл. 188—190° (из воды), $[\alpha]^{23}D$ +11° (*c* 2,0; CH_3OH). 0,4 *г* (+)-**VI** в 20 *мл* лед. CH_3COOH гидрированы с 0,4 *г* 5%-ного Pd/C при 60—70°, выделен пикрат (—)-**IV**.

Н. Корецкая

54520. Алкалоиды группы морфина — тебаина. Часть VII. Новый метод систематического расщепления до безазотистых соединений. Бентли, Болл, Риндж (The morphine-thebaine group of alkaloids. Part VII. New method of systematic degradation to nitrogen-free products. Bentley K. W., Ball J. C., Ringe J. P.), J. Chem. Soc., 1956, July, 1963—1969 (англ.)

Третичный амин нагревают с 30%-ной H_2O_2 (1—2 *мл* на 1 *г*) при 100° до получения гомог. водн. р-ра. Избыток H_2O_2 удаляют при 100°/20 *мм*. Полученную N-окись без очистки нагревают в вакууме при 0,1 *мм* до начала разложения и затем 30 мин. при этой т-ре. Путем такого расщепления N-окисей дезоснований получен ряд безазотистых производных морфенола (**I**) (перечисляются исходное в-во, т-ра разложения N-окиси в °C, полученное в-во, выход в *г*, т. пл. в °C, $[\alpha]^{20-21}D$): 10,72 *г* дигидрокодеинметина, 140—150, 5,6,7,8,13,14-гексагидро-6-окси-13-винил-3-О-метил-I (**II**), 2,16, 102 (из *н*-гексана), +78° (*c* 1,42; сп.); 5 *г* α-тетрагидрокодеинметина, —, 5,6,7,8,9,10,13,14-октагидро-6-метокси-3-О-метил-13-винил-I (**III**), 2,7,— (т. кип. 170°/0,05 *мм*), +1,27° (*c* 1,57; хлф.); 14,2 *г* α-кодеинметина, —, 5,6,13,14-тетрагидро-6-окси-3-О-метил-13-винил-I (**IV**), 2,2 *г*, —, —125° (*c* 1,56; сп.) (масло, 3,5-динитробензоат, т. пл. 165° (из CH_3OH); 5,1 *г* β-кодеинметина, 148, 5,6,7,13-тетрагидро-6-окси-3-О-метил-13-винил-I (**V**), 1,07, 107—108, +434° (*c* 0,84; хлф.); 6 *г* метилового эфира α-кодеинметина, 145, 5,6,13,14-тетрагидро-6-метокси-3-О-метил-13-винил-I (**VI**), 2,4, 115 (из CH_3OH), —256° (*c* 1,22; хлф.); 6,6 *г* метилового эфира β-кодеинметина, 115—130, 5,6,7,13-тетрагидро-6-метокси-3-О-метил-13-винил-I (**VII**), 2,0, —, +498° (*c* 0,42; сп.) (масло, т. кип. 200°/0,05 *мм*); 6 *г* дигидротебаинметина, 150, 5,8,13,14-тетрагидро-6-метокси-3-О-метил-13-винил-I (**VIII**), 2,3, 123—124 (из CH_3OH), —238° (*c* 1,15; сп., 25°); 6 *г* дигидротебаиндигидрометина, 145—150, 5,8,9,10,13,14-гек-

сагидро-6-метокси-3-О-метил-13-винил-I (IX), 3,1, 120—121 (из CH_3OH), —104° (*c* 1,05; сп., 18°); 2,76 *г* дигидротебаинондигидрометина, 140, тебенон; 3,14 *г* дигидро-14-оксикодеинонметина, 150, 5, 6,7,8,13,14-гексагидро-14-окси-3-0-метил-6-оксо-13-винил-I (X), 0,55, 107—108 (из влажного эф.), —59° (*c* 0,64; хлф., 18,5°); 5,3 *г* метилового эфира метатебаинона, 150, 6,7,8,14-тетрагидро-3,4-диметокси-6-оксо-14-винилфенантрен, ~ 0,5, 97—98, —983° (*c* 0,49; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 234° (из сп.-хлф.). При гидрировании II—V с Pt из PtO_2 получен 5,6,7,8,9,10,13,14-октагидро-6-окси-13-этил-3-О-метил-I, т. пл. 51—53°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 115° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20,5}D$ +169° (*c* 0,61; хлф.). Из р-ра 0,5 *г* IV (или VI) и 1 *г* KOH в 10 *мл* 60%-ного спирта (2 часа кипения) получен V (или VII). При гидрировании с Pt из PtO_2 в лед. CH_3COOH из VI и VII образуется 5,6,7,8,9,10,13,14-октагидро-6-метокси-13-этил-3-О-метил-I. При гидрировании VIII получен 7,8,9,10,13,14-гексагидро-3,6-диметокси-4-окси-13-этилфенантрен; при гидролизе последнего получен 13-этил-5,6,7,8,9,10,13,14-октагидро-3-О-метил-6-оксоморфол. При гидролизе VIII спирт. р-ром HCl получен 5,6,7,8,13,14-гексагидро-3-О-метил-6-оксо-13-винил-I (XI). Гидролиз IX привел к 5,6,7,8,9,10,13,14 - октагидро-3-О-метил-6-оксо-13-винил-I (XII), т. пл. 129—130° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ —25° (*c* 1,17; хлф.); семикарбазон, т. пл. 193—194° (из CH_3OH). При гидрировании XI и XII с Pd/$SrCO_3$ получен 5,6,7,8,9,10,13,14-октагидро-3-О-метил-6-оксо-13-этил-I. Из X при восстановлении с Pt из PtO_2 образуется 13-этил-5,6,7,8,9,10,13,14-октагидро-14-окси-3-О-метил-6-оксо-I, т. пл. 204° (из сп.), $[\alpha]^{20,5}D$ —94° (*c* 0,56; хлф.). Часть VI см. РЖХим, 1957, 23165). К. Уткина

54521. **Синтетические эксперименты в группе алкалоидов хелидонина — сангвинарина. Часть IV. Бейли, Уэртинг** (Synthetical experiments in the chelidonine — sanguinarine group of the alkaloids. Part IV. Bailey A. S., Worthing C. R.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4535—4543 (англ.)

Описан синтез хелеритринхлорида (I). 21 *г* KOH в 35 *мл* воды прибавляют по каплям к 35 *г* 3,4-метилендиоксиацетофенона и 42 *г* опиановой к-ты в 250 *мл* горячего спирта, через 36 час. смесь подкисляют разб. HCl, выход 3-(3′,4′-метилендиоксифенацил)-6,7-диметоксифталида (II) 59 *г*, т пл. 152—153° (из CH_3OH + + CH_3COOH). 10 *г* KCN в 20 *мл* воды прибавляют (2 мин.) к 20 *г* II и 8 *г* CH_3COONa в 70 *мл* $CH_3OC_2H_4OH$ при 100°; смесь нагревают 10 мин., добавляют 200 *мл* разб. HCl, через 30 мин. водн. слой декантируют, остаток растворяют в 70 *мл* кипящей CH_3COOH и прибавляют 20 *мл* 17%-ной HCl, выпадает 7,8-диметокси-5′-(3″,4″-метилендиоксифенил)-пирроло-(2′,3′-3,4) - изокумарин (III), выход 9—13 *г*, т. пл. 287—289° (разл.; из пиридина). 20 *г* III при кипячении (2—3 часа) с 200 *мл* 10%-ного NaOH дают 15,2 *г* α-(2-карбокси-3,4-диметоксифенил)-γ-(3,4 - метилендиоксифенил)-γ-оксомасляной к-ты (IV), т. пл. 181—183° (разл.; из 50%-ной CH_3COOH); ангидрид, т. пл. 194—195° (из CH_3COOH). 5 *г* IV гидрированием (60°, 1 *ат*, 1,5 часа) над 1 *г* 5%-ного Pd/C в 40 *мл* CH_3COOH, содержащей 0,5 *мл* 60%-ной $HClO_4$, переводят в α-(2-карбокси-3,4-диметоксифенил)-γ-(3,4-метилендиоксифенил)-масляную к-ту (V), выход 3,4 *г*, т. пл. 150—152° (разл.; из 50%-ного сп.). Аммониевая соль V при нагревании (160—190°, 45 мин.) с $(NH_4)_2CO_3$ дает имид V, т. пл. 131—132° (из бзл.). 40 *мл* $SOCl_2$ прибавляют к нагретому р-ру 6 *г* V в 75 *мл* $CHCl_3$, через 10 мин. смесь упаривают, остаток растворяют в 30 *мл* горячего $CHCl_3$, охлаждают до 0° и прибавляют 7 *мл* $SnCl_4$, через 4 часа получают 7,8-диметокси-6′,7′-метилендиокси- 3′,4′- дигидронафто-(1′,2′-3,4)-изокумарин (VI), выход 3,9 *г*, т. пл. 240—243° (из CH_3COOH). Нагревание VI (1 час) с 2 н. NaOH и последующее подкисление разб. HCl приводят к 1-оксо-2-(2′-карбокси-3′,4′- диметоксифенил)-6,7-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидронафталину, т. пл. 154—155° (разл., из этилацетата; сольват с 0,5 моля $CH_3COOC_2H_5$) и 175—178° (разл., из толуола; сольват с 0,5 моля толуола). 0,5 *г* VI и 15 *мл* этиленгликоля, содержащего 3 *г* сухого NH_3, нагревают в запаянной трубке 17 час. при 210°, выход 3,4-дигидро-7,8-диметокси-2′,3′-метилендиоксибензо-(1,2)-фенантридона (VII) 0,38 *г*, т. пл. 292—295° (разл.; из анизола). Попытки получить VII циклизацией имида V с помощью полифосфорной к-ты, BF_3 и HF не дали положительного результата. 1 *г* VII и 25 *мл* $POCl_3$ кипятят 1 час, выливают на лед, получают 3,4-дигидро-7,8-диметокси-9-хлор-2′,3′-метилендиоксибензо-(1,2)-фенантридина (VIII), выход 0,62 *г*, т. пл. 226—228° (из этилацетата). 0,3 *г* VIII в 4 *мл* *п*-цимола кипятят 7 час. с 0,15 *г* 30%-ного Pd/C, выход 7,8-диметокси-2′,3′-метилендиоксибензо- (1,2)-фенантридина (IX) 0,1 *г*, т. пл. 211—213° (из толуола и C_4H_9OH + + $CH_3OC_2H_4OH$), R_f 0,87. IX получен также возгонкой (200°/0,05 *мм*) I. Нагреванием IX с $(CH_3)_2SO_4$ в ксилоле и последующей обработкой метилсульфометилата IX HCl (к-той) получен I, т. пл. 207—209° (разл.: из воды + HCl); ψ-цианид, т. пл. 258—260° (разл.; из $CH_3OC_2H_4OH$). 0,4 *г* α-(2-карбокси-,3,4-диметоксифенил)-ν-(3,4-диметоксифенил)-масляной к-ты, 6 *мл* H_3PO_4 и 2 *г* P_2O_5 нагревают 20 мин., выход 6′,7′,7,8-тетраметокси-3′,4′-дигидронафто-(1′,2′-3,4)-изокумарина (X) 0,36 *г*, т. пл. 171—172° (из CH_3OH). X при нагревании с 2 н. NaOH и подкислении дает 1-оксо-2-(2′-карбокси-3′,4′-диметоксифенил) -6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин (XI), т. пл. 176—178° (разл.; из CH_3OH и этилацетата); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250—252° (разл.; из $C_2H_5OC_2H_4OH$). 0,3 *г* X дегидрируют (210—220°, 30 мин.) над 0,07 *г* 30%-ного Pd/C, выход 6′,7′,7,8-тетраметоксинафто-(1′,2′-3,4)-изокумарина (XII) 0,17 *г*, т. пл. 230—231° (из диоксана). Кипячение (10 мин.) 0,5 *г* XI с 5 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* $CHCl_3$, упаривание и последующее нагревание (30 мин., 100°) с 20 *мл* водн. NH_3 (*d* 0,88) приводит к XII. 1 *г* X при гидрировании (2 часа) 0,25 *г* $LiAlH_4$ в 42 *мл* тетрагидрофурана дает 0,73 *г* 6′,7′,7,8-тетраметокси-3′,4′-дигидронафто-(1′,2′-3,4)- изохромена (XIII), т. пл. 175—176° (из диоксана + сп.). XIII дегидрированием над Pd/C (200—230°, 25 мин.) превращают в 6′,7′,7,8-тетраметоксинафто-(1′,2′-3,4)-изохромен (XIV), т. пл. 225—227° (из $CH_3OC_2H_4OH$). 0,5 *г* X при нагревании (10 час., 150°) с 20 *мл* спирта, насыщ. NH_3 при —5°, дают 0,29 *г* 2′,3′,7,8-тетраметокси-3,4-дигидробензо- (1,2)-фенантридона, т. пл. 259—262° (из C_4H_9OH). Приведены УФ- и ИК-спектры VI—X, XII, XIII и УФ-спектры III и XIV. Показано, что хелеритрин и сангвинарин могут быть разделены хроматографированием на бумаге (C_4H_9OH-CH_3COOH-вода). Сангвинарин, R_f 0,64 (оранжевое пятно); хелеритрин, R_f 0,72 (желтое пятно).

Е. Цветков

54522. **О некоторых продуктах дегидрирования α-каротина, β-каротина и криптоксантина. Кармакар, Зекмейстер** (On some dehydrogenation products of α-carotene, β-carotene and cryptoxanthin. Karmakar G. Zechmeister L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 55—60 (англ.)

При кипячении α-(I)-, β-(II)-каротина и криптоксантина (3-окси-β-каротина) (III) с $(CH_2CO)_2NBr$ или $CH_3CONHBr$ получены (наряду с дегидро-(IV)-, бисдегидро-(V)-β-каротином и ангидроэшшольцксантином (VI) три кристаллич. пигмента, окрашенных более интенсивно, чем I и II: «дегидрокаротин I» (VII), «дегидрокаротин II» (VIII) и «дегидрокаротин III» (IX). С $(CH_2CO)_2NBr$ I дает (в %): VII, 2, 7, т. пл. 188—190° (все три пигмента из C_6H_6-CH_3OH); IX, 0,14, т. пл. 191—192°; V, 0,75, и VI, 0,14, но не дает IV;

с $CH_3CONHBr$: **VII**, 3,5; **IX**, 0,21; **V**, 0,25; с N-бромфталимидом: **VII**, 3,8; **IX** и **X** следы. С $(CH_2CO)_2NBr$ **II** дает: **VIII**, 1,4, т. пл. 186—187,5°; **IX**, 0,24; **IV**, 2,0; **V**, 1,5; **VI**, 0,67; с $CH_3CONHBr$: **IV**, 1,6, *нео-А*-дегидро-β-каротин, 2,8; **V**, 2,1. С $(CH_2CO)_2NBr$ **III** дает: **IX**, 0,4; **V**, 0,73; **VI**, 0,93; с $CH_3CONHBr$: **V**, 1,4; **VI**, 0,88. При хроматографировании на смеси известь-целит (2 : 1) применяют для проявления **VII**, **VIII** и **IX** гексан + 8—10% ацетона. Стереоизомеризация **VII** (облучение в присутствии J_2) приводит к смеси неизмененной сполна *транс*-формы с *цис*-формами *нео U*, *нео V*, *нео A* и *нео B*. Из **VIII** в этих условиях образуется смесь неизмененной сполна *транс*-формы с *цис*-формами *нео U*, *нео A* и *нео B*. В кривых спектров **VII**, **VIII** и **IX** отсутствует картина тонкой структуры в видимой области, наблюдающаяся в спектрах **I** и **II**. Из аддуктов **VII**, **VIII** и «дезоксилутеина I» с $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ выделены углеводороды $C_{40}H_{54}$ (**X**, **XI** и **XII** соответственно), т. пл. (из C_6H_6-CH_3OH) 171—172° (**X**) и 163,5—164,5° (**XI**), в спектрах которых вновь появляется тонкая структура. Авторы предполагают, что **VII**, **VIII** и **IX** являются соответственно 3,4-дегидро-α-, 3,4-дегидро-β- и 3,4,3′,4′-дегидро-β-каротином. Приведены кривые поглощения **VII**, **VIII**, **IX**, **X**, **XI**, **XII** и *цис*-форм **VII** и **VIII** в УФ- и видимой областях. Р. Топштейн

54523. Синтез L-аскорбиновой-C_6^{14}, и L-аскорбиновой-6-C^{14} кислот. **Дейтон** (The synthesis of l-ascorbic-C_6^{14} and l-ascorbic-6-C^{14} acid. Dayton Peter G.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1535—1536 (англ.)

Предложен метод синтеза меченной C^{14}L-аскорбиновой к-ты (I) из соответственно меченой D-глюкозы (II). Восстановлением II на скелетном Ni получают D-сорбит-C^{14}, который после очистки через пиридиновое производное окисляют действием *Acetobacter suboxydans* (Bothner-By, Gibbs, Anderson, Science 1950, **112** 363), в L-сорбозу-C^{14} (**III**), выход 60—80%. Смесь 500 *мг* **III**, 25 *мл* сухого ацетона и 1 *мл* конц. H_2SO_4 встряхивают (5—10°, 2—3 часа); через 18—20 час. (0°) разлагают K_2CO_3, выделяя из эфирного экстракта диацетон-L-сорбозу-C^{14} (**IV**), выход 81—89%. Окислением **IV** ($KMnO_4$ в 4,5%-ном р-ре KOH) и упариванием спирт. р-ра в вакууме при pH 8 (CO_2) получают K-соль диацетон-2-кето-L-гулоновой к-ты (**V**), общий выход ≈ 90%. Из 651 *мг* **V** в 30 *мл* $CHCl_3$ действием 1,5 *мл* конц. HCl (к-ты) выделяют **I**, очищаемую на анионите (Salomon и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5161; Jackel и др., Arch. Biochem., 1951, **31**, 442). Общий выход по C^{14} 27%, считая на **III**. Я. Нехлин

54524. Производные стрептомицина. **Боданский** (Derivate des Streptomycins. Bodánszky M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1954, 5, № 1—2, 97—104 (нем.; рез. русс., англ.)

Проведена работа с целью устранения из молекулы стрептомицина (I) гуанидиновых групп или их превращения в пиримидиновые кольца. Кипячение дигидро-I (II) в течение 1 часа с р-ром $Ba(OH)_2$ дает

III R = $NHCONH_2$; IV R = NH_2; V, VI R = NHC=NC(CH_3)=CHC(CH_3)=N III, IV, VI R′ = остаток стрептобиозы; V R′ = H

стрептомочевинодигидрострептобиозаминид (**III**) с выделением 2 молей NH_3, при более продолжительной обработке (24 часа) отщепляется еще 2 моля NH_3 и 2 моля CO_2 и образуется стрептаминдигидрострептобиозаминид (**IV**), ранее полученный в неочищ. состоянии (Wolfrom M. L., Polglase W. J., Amer. Chem., Soc., 1948, **70**, 2835). Гидролиз (5 н. H_2SO_4, 37°, 48 час.) сульфата **I** приводит к сульфату стрептидина, далее переведенному действием 0,415 н. р-ра $Ba(OH)_2$ в основание. Последнее при конденсации (145° или кипячение) с ацетилацетоном образует N,N′-*бис*-(4,6-диметилпирамидил)-стрептамин (**V**), т. пл. 250°, сульфат **V**, т. пл. 243° (испр.). Приведены кривые потенциометрич. титрования и УФ-спектра; характер последних указывает на наличие пиримидинового кольца. Аналогичное взаимодействие ацетилацетона с **II** дает продукт, УФ-спектр которого позволяет предполагать N,N′-*бис*-(4,6-диметил-2-пиримидил)-стрептаминдигидрострептомицин (**VI**). В-ва **III**—**VI** не дают р-ции Сакагуши и не обнаруживают in vitro антибактериального действия. Е. Клейнер

54525. Исследование химической природы гонилептидина. **Физер, Ардао** (Investigation of the chemical nature of gonyleptidine. Fieser Louis F., Ardao Maria Isabel), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 4, 774—781 (англ.)

Антибиотик гонилептидин (I) (РЖХимБх, 1957, 8449) содержит, как основной компонент 2,3-диметил-1,4-хинон (**II**), выделенный в виде диацетата 2,3-диметилгидрохинона, т. пл. 105—106°, а также 2,5-диметил- (**III**) и 2,3,5-триметилхинон-1,4 (**IV**). Метод идентификации и определения колич. состава **I** осуществлен первоначально на искусств. смеси (100 *мг* **II** и 25 *мг* **III** и **IV** в 150 *мл* воды) следующим образом. При взаимодействии смеси с 2,3-диметилбутадиеном (**V**) в CH_3COOH (**VI**) при ≃ 20° **II** образует с колич. выходом кристаллич. аддукт (**VII**), который характеризован в виде 5,8-дигидро-2,3,6,7-тетраметилнафтогидрохинона-1,4 (**VIII**), его диацетата (**IX**), 5,8-дигидро-2,3,6,7-тетраметилнафтохинона-1,4 (**X**) и 2,3,6,7-тетраметилнафтохинона-1,4 (**XI**). Оставшиеся **III** и **IV** восстанавливают $Na_2S_2O_4$, отделяют от **VII**, вновь окисляют в **III** и **IV** и, согласно р-ции Тиле, **III** с $(CH_3CO)_2O$ (**XII**) в присутствии $BF_3(C_2H_5)_2O$ (**XIII**) образует 2,5-диметил-1,3,4-триацетоксибензол (**XIV**), а **IV** при этом отгоняется с водяным паром. **XIV** превращен также в 6-окси-2,5-диметил-1,4-хинон (**XV**). Аналогичным образом из 115 *мг* **I** выделяют 71 *мг* **II**, 11 *мг* **III** и 15 *мг* **IV**. Идентичность выделенных соединений подтверждена т-рой плавления смешанных проб и ИК-спектрами. Спектрографич. анализ и испытания биологич. активности **I** подтверждают эти данные. **II** с **XII**, как и **III**, образует 2,3-диметил-1,4,5-триацетоксибензол (**XVI**), при омылении которого NaOH получен 5-окси-**II** (**XVII**), последний с CH_2N_2 дает 5-метокси-**II**, т. пл. 110—111° (из CH_3OH). **II**, **III**, 2,6-диметил-**IV** и 2-метил-1,4-хинон (**XVIII**) присоединяют $HSCH_2CH_2COOH$ (**XIX**) с образованием гидрохинонов, при окислении которых $FeCl_3$ получены соответственно 2,3-диметил-1,4-хинон-5,6-ди-(**XX**), 2,5-диметил-1,4-хинон-3,6-ди-(**XXI**), 2,6-диметил-1,4-хинон-3,5-ди-(**XXII**), 2,3,5-триметил-1,4-хинон-6-(**XXIII**) и 2-метил-1,4-хинон-три-β-тиопропионовая к-та (**XXIV**). Из **IV** и $HSCH_2COOH$ получена 2,3,5-триметил-1,4-хинон-6-тиоуксусная к-та (**XXV**) и соответствующий лактон (**XXVI**). С **XIX** лактонизация не происходила. Данные свойства замещ. хинонов не использованы для идентификации **I** из-за сравнительно малых выходов и возможной трудности отделения малых кол-в **XXI** от **XX**. Эти соединения получены с целью биологич. исследования. **II**, **IV**, 1,4-хинон-2,3,5,6-тетра-β-тиопропионовая к-та, т. пл. 194°, и 5-метокси-2-метил-1,4-хинон приготовлены ранее известным методом. К 1,4 *г* **II** в 50 *мл* воды прибавляют 2,1 *г* **XIX**, через 1 час осадок растворяют при нагревании в воде, добавляют 1,5 *г* $NaHCO_3$, фильтрат подкисляют, влажный осадок растворяют в 10 *мл* горячей **VI**, охлаждают, обрабатывают 10 *мл* 1 н. $FeCl_3$ в 1 н. HCl, разбавляют 50 *мл* воды, получают **XX**, выход 28%, т. пл. 171—172° (из воды). 1,4 *г* **III** в 15 *мл* горячего спирта охлаждают, прибавляют 2,1 *г* **XIX**, через 1 час прибавляют 20 *мл* спирта и 40 *мл* 1 н. $FeCl_3$ в 1 н. HCl и выде-

ляют **XXI**, выход 20%, т. пл. 155—157° (из разб. CH_3OH). Аналогично **XX** получают **XXII**, выход 24%, т. пл. 131—132° (из эф.+ петр. эф.), и **XXIII**, выход 76%, т. пл. 103—104° (из эф.+ лигр.). Из 1,5 *г* **IV** методом, описанным ранее (Snell J. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 450), получают **XXV**, выход 57%, т. пл. 130—131° (из эф.+ лигр.). Из эфир. р-ра после экстрагирования $NaHCO_3$ получают **XXVI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 196—197° (из бзл.+ лигр.). 6 *г* **XVIII** и 22 *г* **XIX** в 50 *мл* воды перемешивают до растворения и через 12 час. выделяют **XXIV**, т. пл. 165—166°. 1 *г* **II**, 10 *мл* **XII** и 1 *г* **XIII** (26° 2 часа) дают **XVI**, выход 73%, т. пл. 87—88° (из эф.+ петр. эф.). В р-р 1,5 *г* **XVI** в 50 *мл* CH_3OH пропускают 1 час N_2, обрабатывают 12 *мл* 25%-ного NaOH и 50 *мл* воды, свободными от O_2, через 20 мин. прибавляют 12 *мл* конц. HCl и 12 *мл* 1 н. $FeCl_3$ в 1 н. HCl и выделяют **XVII**, выход 0,9 *г*, т. пл. 116—117° (из эф.+ петр. эф.). Из 2 *г* **III** в 10 *мл* **XII** и 0,5 *г* **XIII** получают **XIV**, выход 99%, т. пл. 106—107° (из бзл.+ лигр.). 1 *г* **XIV** в 25 *мл* воды, освобожденной от O_2, и 8 *мл* 25%-ного NaOH нагревают до растворения, прибавляют 8 *мл* конц. HCl, к фильтрату прибавляют 8 *мл* 1 н. $FeCl_3$ в 1 н. HCl, получают **XV**, выход 0,5 *г*, т. пл. 140—141°. 2 *г* **II** и 1,5 *г* **V** в 5 *мл* **VI** оставляют при 25—27° на 20 час., разбавляют водой и получают **VII**, выход 97%, т. пл. 103—104° (из разб. CH_3OH). 0,65 *г* **VII**, в 4 *мл* **VI**, 2 *мл* воды и 0,2 *мл* конц. HCl нагревают (~ 100°, 30 мин.) и разбавляют водой, выход **VIII** 0,6 *г*, т. пл. 266—267°; **IX**, т. пл. 190—191° (из CH_3OH). 334 *мг* **VII** в 15 *мл* CH_3OH окисляют 4 *мл* 1 н. $FeCl_3$ в 1н. HCl и 0,4 *мл* конц. HCl при ≃ 20°, получают **X**, выход 248 *мг*, т. пл. 150—152° (разл., из CH_3OH). 1 *г* **X**, 2 *г* $Na_2Ca_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 50 *мл* **VI** нагревают (~ 100°, > 10 мин.) и разбавляют водой, выход **XI** 0,92 *г*, т. пл. 166—167°. М. Линькова

54526. **Синтез и свойства α-аминоальдегида — гистидиналя. Адамс** (Synthesis and properties of an α-amino aldehyde, histidinal. Adams Elijah), J. Biol. Chem., 1955, 217, № 1, 317—324 (англ.)

Синтезированы L- и D-изомеры 2-амино-(4(5)-имидазолил)-пропаналя (гистидиналя) (**I**), являющегося промежуточным соединением при ферментативном окислении гистидина. 30 *г* хлоргидрата метилового эфира L-гистидина в 300 *мл* воды восстанавливались при охлаждении 300 *г* 2,5%-ной NaHg (pH ~ 4), р-р пропускался через колонку (40×3,5 *см*; дауэкс-50, H^+-форма), элюировался разб. HCl, элюат упаривался в вакууме и маслообразный остаток закристаллизовывался прибавлением эфира, получено 400 *мг* дихлоргидрата L-**I**, т. пл. 120° (разл.; из CH_3OH + эф), $[\alpha]^{18}_{5893}$ — 13,2°, $[\alpha]^{18}_{5461}$ + 5,9° (*c* 0,59; вода; 20 *см*), R_f 0,08 (система *трет*-C_4H_9OH — HCOOH — H_2O = = 70 : 15 : 15, проявитель — диазобензолсульфокислота). Аналогично из хлоргидрата D-гистидина получен дихлоргидрат D-гистидиналя, $[\alpha]^{18}_{5893}$ + 15,3° (*c* 0,69; вода; 20 *см*). Из L-**I** при действии 2,4-динитрофенилгидразина получены 2,4-динитрофенилозазон имидазолметилглиоксаля (т. пл. 261—262°) и диэтилацеталь гистидиналя (R_f 0,71; хлоргидрат, т. пл. 180° (разл.)). Изучена устойчивость L-**I** в водн. р-ре при различных pH. **I** гидрируется над PtO_2 в воде или разб. HCl при 25° до L-гистидинола (R_f дихлоргидрата 0,27), выход 45%. Ю. Швачкин

54527. **Исследования диастереоизомерных α-аминокислот и соответствующих α-оксикислот. IV. Вращательная дисперсия α- и ω-асимметрических атомов углерода некоторых диастереоизомерных аминокислот. Оти, Гринстейн, Уайниц, Бернбаум** (Studies on diastereoisomeric α-amino acids and corresponding α-hydroxy acids. IV. Rotatory dispersion of the asymmetric α- and ω-carbon atoms of several diastereoisomeric amino acids. Otey M. Clyde, Greenstein Jesse P., Winitz Milton, Birnbaum Sanford M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 11, 3112—3114 (англ.)

Измерено удельное вращение для 6 длин волн в интервале 365—589 *мμ* для 42 L-α-аминокислот. Рассчитаны следующие величины λ_0 в ур-нии Друде $[\alpha] = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ в воде и в 5 н. HCl: аланин, 348°, 258°; α-аминомасляная к-та, 282°, 261°; норвалин, 293, 251°; норлейцин, 307°, 244°; α-аминогептиловая к-та, 242°, 247°; валин, 298°, 253°; изовалин, 218°, 204°; изолейцин (**I**), 248°, 231°; *алло*-**I**, 270°, 246°; ε-оксинорлейцин, 296°, 244°; аспарагиновая к-та, 257°, 214°; глутаминовая к-та, 241°, 228°; гистидин, 151°, 270°; пролин, 105°, 151°; γ-оксипролин (**II**), 192°, 167°; *алло*-**II**, 181°, 106°; β-фенилсерин (**III**), 68°, 112°; *алло*-**III**, 294°, 237°; аминотрикарбаллиловая к-та (**IV**), 207°, 204°; *алло*-**IV**, 276°, 205°. Некоторые λ_0 являются комплексными: серин, компл., 271°; лейцин, компл., 274°; *трет*-лейцин, компл., 314°; треонин (**V**), 126°, компл.; *алло*-**V**, 299°, 246°; метионин, компл., 236° этионин, компл., 240°; триптофан, компл., компл.; измерено только в 5 н. HCl: цистин, 198°; гомоцистин, 221°; S-бензилгомоцистеин, 226°, α-аминоадипиновая к-та, 233°, β-аминоаланин, 199°, γ-аминобутирин 223°; орнитин, 226°; лизин, 231°; аргинин 203°. Эти данные соответствуют эмпирич. правилу (Patterson J. W., Brode W. R., Arch. Biochem., 1943, 2, 247), связывающему знак [α] с величиной λ_0 (аномальные величины обнаружены только для S-бензилцистеина и фенилаланина). Были рассчитаны парц. величины для обоих асимметрич. атомов **I, II, III, IV, V, VI** для обоих L-стереоизомеров. Расчет показывает, что правило Патерсона-Броде распространяется также на α-ассиметрич. атом диастереоизомерных аминокислот. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 4564. У. Хургин

54528. **Аминокислоты. II. Синтез циклических гуанидокислот. Мак-Кей, Хаттон** (Amino acids. II. Synthesis of cyclic guanidino acids. McKay A. F., Hatton W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1618—1620 (англ.)

Реакцией аминокислот с 2-метилмеркапто-2-имидазолинийиодидом (**I**) и его производными получен ряд циклич. гуанидокислот: 2-(карбоксиметиламино)-Δ^2-имидазолин (**II**), DL-2-(α-карбоксиэтиламино)-Δ^2-имидазолин (**III**), DL-2-(α-карбоксипропиламино)-Δ^2-имидазолин (**IV**), 2-(карбоксиметиламино)-4(или 5)-метил-Δ^2-имидазолин (**V**), 1-(β-оксиэтил)-2-(карбоксиметиламино)-Δ^2-имидазолин (**VI**) 2-(ε-карбоксипентиламино)-Δ^2-имидазолин (**VII**), 2-(β-карбоксиэтиламино)-Δ^2-имидазолин (**VIII**). При действии Ag_2O эфир **II** зациклизовался в 3-кето-2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-(1,2-а)-имидазол (**IX**). Аналогично из 2-метилмеркапто-Δ^2-тетрагидропиримидинийиодида (**X**) получен 2-(карбоксиметиламино)-Δ^2-тетрагидропиримидин (**XI**), а из него продукт циклизации — 3-кето-Δ^8-гексагидро-1,4,8-пиримидазол (**XII**). 0,2 моля 1,2-диаминопропана в 100 *мл* спирта прибавляют к 50 *мл* CS_2 в 100 *мл* спирта при 40°, образовавшуюся внутреннюю соль дитиокарбаминовой к-ты (выход 94,5%, т. пл. 102—104°) нагревают при 140° до прекращения выделения H_2S, выход 4-метилимидазолидинтиона-2 (**XIII**) 73,6%, т. пл. 103—103,5°. 0,086 моля **XIII** кипятят с р-ром 0,09 моля CH_3J в 50 *мл* абс. CH_3OH 1 час, р-р упаривают и получают 4 (или 5)-метил-**I**, выход 93,5%, т. пл. 91—92°. Аналогично из 1,3-диаминопропана и CS_2 получен гекса-

гидропиримидинтион-2, выход 69%, т. пл. 211—211,5° (из сп.), а из него **X**, выход 99,5%, т. пл. 149—149,5° (из сп.); из 3-изопропиламинопропиламина и CS_2 получен 1-изопропилгексагидропиримидинтион-2, выход 74,1%, т. пл. 119,5—120° (из сп.), а из него 1-изопропил-**X**, выход 93%, т. пл. 191—192°. К 0,123 моля **I** в р-ре 0,123 моля NaOH в 125 *мл* воды добавляют 0,123 моля β-аланина в 50 *мл* горячей воды, после прекращения выделения CH_3SH разбавляют водой до 5%-ного р-ра, пропускают через смесь ионитов IRC-50 и IRA-400 и вымывают H_2O; выход **VIII** 81%, т. пл. 211—212° (из водн. сп.). Аналогично получены (перечисляются выход %, т. пл. °С): **II**, 80,5, 293; **III**, 86,5, 251,5—252; **IV**, 69,2, 236,5—238; **V**, 85, 132—133,5; **VI**, 76, 187—189,5; **VII**, 73, 230,5—231; **XI**, 67,5, 211,5—212. 0,02 моля **II** кипятят 2 часа с р-ром 0,06 моля HCl в 50 *мл* абс. спирта, добавляют C_6H_6 (3 раза по 10 *мл*) и кипятят, отгоняя азеотроп; выход хлоргидрата этилового эфира **II** (**XIV**) 81,1%, пикрат, т. пл. 193—195° (из воды). Аналогично получены этиловые эфиры следующих к-т (перечисляются к-та, т. пл. пикрата этилового эфира в °С): **III**, 156—157; **V**, 195—197; **VII**, 127—127,5; **VIII**, 137,5—138; **XI**, 179,5—180. 0,048 моля **XIV** встряхивают 3,5 часа с 6,5 *г* Ag_2O в 125 *мл* воды; из фильтрата прибавлением ацетона выделяют **II** (15,7%) и 2,47 *г* **IX**, пикрат т. пл. 235—236° (разл.). **IX** на воздухе превращается во **II**. Аналогично из хлоргидрата этилового эфира **XI** получен **XII**, выход 58,9%, т. пл. 195—203° (разл.); пикрат, т. пл. 155—155,4°; при обработке спиртом **XII** превращается в **XI**. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 34613.

С. Аваева

54529. Неэнзиматическое переаминирование и декарбоксилирование аминокислот в присутствии целлюлозы. Вайдьянатхан, Кальянкар, Гири (The non-enzymatic transamination and decarboxylation of amino acids in presence of cellulose. Vaidyanathan C. S., Kalyankar G. D., Giri K. V.), J. Indian Inst. Sci., 1955, 37, № 4, A304 — A318 (англ.)

Показана способность к переаминированию и декарбоксилированию на бумаге глицина, α-аминомасляной к-ты (**I**), DL-серина, L-цистина (**II**), L-треонина, DL-метионина (**III**), L-аспарагина, DL-аспарагиновой к-ты (**IV**), DL-валина (**V**), L-глутамина, L-глутаминовой к-ты (**VI**), хлоргидрата L-аргинина, L-лейцина, изолейцина (**VII**), хлоргидрата DL-лизина, хлоргидрата L-гистидина, DL-фенилаланина, L-тирозина и L-триптофана (**VIII**) в смеси с кетокислотами (КК) (α-кетоглутаровой и пировиноградной). Изучались влияние т-ры, времени, pH, воздуха и ионов металла на р-цию. Опыты проводились на круговой хроматограмме. Идентификация и определение продуктов р-ции производились после 30 мин. нагревания при 100° смесью C_6H_5OH-H_2O(80:20) и C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (40 : 10 : 50). В р-цию вводилось 20 *мг* р-ра из 0,1 *мл* 0,1 *М* р-ра аминокислоты (или для **II** и **VIII** более разб.), 0,1 *мл* 01 *М* р-ра Na-соли кетокислоты и 0,8 *мл* фосфатного буферного р-ра с pH 5,2. При нагревании $>100°$ в отсутствие КК происходит заметное разложение **IV**, **V** и **VI**, а также при нагревании **IV** и **VI** в отсутствие КК при 90° более 30 мин. Cu^{2+}, Co^{2+} и Mn^{2+} подавляют образование α-аланина из пировиноградной к-ты. При р-ции с КК **II** превращается в α-аланин; из метионина образуется сульфоксид. Величина пятна на бумаге не влияет на р-цию **I** с КК. Повышение конц-ии **I** и КК повышает скорость р-ции, которая максимальна в кислой среде. **VI** с КК при 100° дает γ-аминомасляную к-ту, а **IV** — β-аланин. Предложен механизм этого превращения. Р-ция **VII** с КК в сухом состоянии идет только в присутствии целлюлозы. Роль целлюлозы, возможно, состоит в ее катионообменном действии, а также наличии связанной воды, по-видимому, необходимой для начала р-ции.

Б. Токарев

54530. Аминокислоты и пептиды. XIII. Синтез L-пролина из L-глутаминовой кислоты. Правда, Рудингер (Amino-acids and peptides. XIII. A synthesis of L-proline from L-glutamic acid. Pravda Z., Rudinger J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 1, 1—8 (англ.; рез. русск.); См. РЖХим, 1955, 46049.

54531. β-Фенилсерины. Часть IV. Бергман, Резник (The β-phenylserine series. Part IV. Bergmann Ernst D., Resnick H.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1662—1665 (англ.)

Изучена р-ция 2-амино-1-*п*-нитрофенилпропан-1,3-диола (**I**), *трео*-(**II**) и *эритро*-этилового эфира фенилсерина (**III**) и (±)-эфедрина (**IV**) с альдегидами и кетонами. В результате р-ции были получены: шиффовы основания (*А*), оксазолидины (*Б*) или производные 3,7-диокса-1-аза-бицикло-[3,3,0]-октана (*В*). При конденсации **I** с дихлорацетальдегидом (**V**), диэтил-

RCH—CHCH₂OH, N=CHC₆H₅ *А*; R—CH₂OH, O NH, R' R'' *Б*; R=*п*-C₆H₄NO₂; R, O N O, Cl₂CH CHCl₂ *В*

кетоном и циклогексаноном (**VI**) образующиеся соединения обладали структурой *Б* (в ИК-спектре линии в области 1080—1200 $см^{-1}$), с бензальдегидом (**VII**) *трео*-изомер имел структуру *А* (в ИК-спектре линия у 1670 $см^{-1}$), а *эритро*-изомер — структуру *Б*. Доказательством того, что в цикле принимает участие вторичная OH-группа является сохранение в спектрах линии, характерной для первичной OH-группы. Р-ция с образованием *трео*-изомеров протекает быстрее, чем в случае *эритро*-изомера. В опытах с **V** получены соединения со структурой *В*. Предполагают, что соединения со структурой *В* могут образовывать только альдегиды (стерич. препятствия). Конденсации **II** и **III** с *п*-нитро-, *п*-метокси-, 2,4-дихлорбензальдегидами, масляным альдегидом, циклопентаноном (**VIII**) и циклогептаноном привели к смолам. Кристаллич. продукты были получены только с **VI** и **VII** (*трео*-форма) и имели строение *А*. Оксазолидины были получены при конденсации *эритро*-**IV** с **V**, **VI**, **VIII** и *м*-нитробензальдегидом. Оксазолидины, полученные из **I**, не обладают ни бактериостатической, ни бактерицидной активностью. Конденсацию проводили путем азеотропной дистилляции с C_6H_6 в атмосфере N_2. Р-р 0,03 моля *трео*-**I** и 0,03 моля **V** в 80 *мл* C_6H_6 кипятят, пока не отгонится теоретич. кол-во воды, упаривают досуха и получают *трео*-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-*п*-нитрофенилоксазолидин (**IX**) с т. пл. 175—176° (из CH_3OH с эф.). Аналогично синтезированы (в скобках указаны т. пл. и р-ритель для кристаллизации): *эритро*-изомер **IX** (203—204°, CH_3OH), *трео*- (124—125°, метилциклогексан), *эритро*-2,2-диэтил-4-оксиметил-5-*п*-нитрофенилоксазолидин (131—132°, ацетон-лигр.), *трео*-(107—108°, ацетон-лигр.) и *эритро*-4-оксиметил-5-*п*-нитрофенилоксазолидин-2-спироциклогексан (125—126°, ацетон-лигр.), *трео*-2-бензилиденамино-1-*п*-нитрофенилпропан-1,3-диол (152—153°, CH_3OH). Далее получены: *трео*-2,8-бисдихлорметил-4-*п*-нитрофенил-3,7-диокса-1-азабицикло-[3,3,0]-октан (из *трео*-**I** и **V** в бзл., 4 часа), т. пл. 193—198° (из CH_3OH с эфиром); этиловый эфир N-циклогексилиденфенилсерина (**X**) (из 3,1 *г* **II** и 1,5 *г* **VI** в 70 *мл* толуола, 2 часа), т. пл. 61—62° (из эфира с CH_3OH); *эритро*-**X** (в бзл.) т. пл. 64—65° (из эфира с CH_3OH); этиловый эфир *трео*-N-бензилиденфенилсерина (из **II** и **VII** в бзл., 4 часа), т. пл. 98—99° (из ацетона с лигр.); *эритро*-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин-2-спироциклогексан (из **IV** и **VI** в ксилоле в присутствии J_2, 4 часа), т. пл. 78—79° (из *изо*-C_3H_7OH), выход 55%;

эритро-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин-2-спироциклопентен (из **II** и **VIII** в ксилоле, 4 часа) масло, т. кип. 178—180°/23 *мм*, 140—141°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5240, d_4^{25} 1,0270, выход 22%; *эритро*-3,4-диметил-2-*м*-нитрофенил-5-фенилоксазолидин (в бзл., 3 часа), т. пл. 75,5—76,5° (из легкого бзн.); *эритро*-2-дихлорметил-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин (в бзл., 4 часа), т. пл. 207—208° (из бзл. с легким петр. эф.). Часть III см. РЖХим, 1955, 9599. Е. Чаман

54532. Новый метод синтеза β-4-нитрофенил-β-аланина. Родионов В. М., Суворов Н. Н., Авраменко В. Г., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 2, 520—526

Растворяют 0,04 моля β-фенил-β-аланина (**I**) при перемешивании в 10,8 *мл* конц. H_2SO_4 и прибавляют по каплям 0,047 моля HNO_3 (*d* 1,51) (0°, перемешивание). Перемешивают еще 15—20 мин. ~20° и выливают на лед. Выход сульфата нитропроизводного **I** 3,41 *г*, т. пл. 230° (разл., из воды). Из маточного р-ра после обработки $PbCO_3$ и H_2S выделяют еще 3,67 *г* β-4-нитрофенил-β-аланина (**II**); суммарный выход 76%. При окислении продуктов нитрования **I** $KMnO_4$ выделены *n*-нитробензойная (56%) и *м*-нитробензойная (25%) к-ты. При нитровании N-карбометокси-β-фенил-β-аланина (**III**) выход нитропроизводного **III** 30%, т. пл. 159—160° (из этилацетата). При нитровании N-ацетил-β-фенил-β-аланина (**IV**) в тех же условиях получают 60% мононитропроизводного **IV** с т. пл. 205—206° (разл., из воды). Окислением $KMnO_4$ получают 80% *n*-нитробензойной к-ты, других продуктов р-ции не найдено. Этиловый эфир N-ацетил-β-4-нитрофенил-β-аланина получают при обработке ациламинокислоты последовательно $SOCl_2$ и спиртом, выход 82%, т. пл. 123—124,5 (из бнз.). 0,04 моля N-ацетил-β-4-нитрофенил-β-аланина (**V**) кипятят 2 часа с 60 *мл* HCl (1 : 1). Получают хлоргидрат **II**, т. пл. 218—220° (разл.), выход 84%. При обработке насыщ. р-ром CH_3COONa хлоргидрата аминокислоты получают **II** с т. пл. 220—226° (разл., из 30%-ного водн. сп.), выход 90%; бензоильное производное **II**, выход 75%, т. пл. 181—183° (из разб. CH_3COOH). При кипячении смеси из 0,01 моля **II** и 0,13 моля мочевины в 45 *мл* воды (15 час.), последующем прибавлении к горячему р-ру нескольких *мл* 4%-ной NaOH и подкислении HCl (1 : 3,0°) получают 1,95 *г* β-4-нитрофенил-β-уреидопропионовой к-ты (**V**), т. пл. 180° (со вспениванием из 50%-ного сп.). При кипячении 1,2 *г* **V** с 10 *мл* конц. HCl получают 1 *г* 4-(4′-нитрофенил)-дигидроурацила, т. пл. 238—240° (разл.). Е. Морозова

54533. Об аминотиокислотах и тиопептидах. Сообщение IV. Виланд, Бартман (Zur Kenntnis der Aminothiosäuren und Thiopeptide (IV. Mitteilung). Wieland Theodor, Bartmann Wilhelm), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 946—955 (нем.)

Стандартный метод получения α-аминотиокислот (**I**) и тиопептидов заключается в обработке хлоргидрата аминоацилтиофенола (**II**) H_2S в присутствии основания. Выход **I** 70—80%. Изучение свойств **I** показало, что **I** обладают цвиттерионным характером, который исчезает при образовании бензилиденовых производных. При электрофорезе **I** движутся к катоду только при pH < 1, тогда как соответствующие аминокислоты перемещаются к катоду уже при pH 1,9. Это дает возможность их разделять. **I** в щел. и кислом р-рах не обладают ацилирующими свойствами. Ацилирование происходит (3 часа при 50°) в насыщ. р-ре HCO_3^- («Бикарбонатный эффект»). Авторы считают, что процесс протекает через промежуточное образование циклич. соединения по следующей схеме: NH_3^+—CHRC(S−)O ⇄ (OH−, CO_2) O-CONHCHRC(S−)O ⇄ (OCONHCHRC(S−)OH ⇄ (OCONHCHRCO) + SH−. Окисление тиоаланина (**III**) иодом в метаноле приводит к дисульфидному производному $(H_3N^+CH(CH_3)COS)_2$, которое распадается на аланин и метиловый эфир аланина. При окислении **I** H_2O_2 образуются S, H_2SO_4 и аминокислота. Как уже указывалось ранее (РЖХим, 1956, 50921) **I** при кристаллизации с аминокислотой образуют смешанные кристаллы из **I** и соответствующей аминокислоты. Изучением рентгенограмм показана их природа. К р-ру **II** в метаноле при 0° и сильном размешивании приливают 1 *экв* $(C_2H_5)_3N$ (**IV**), осаждают хлоргидрат амина 10-кратным кол-вом абс. эфира; в фильтрат при 0° 30 мин. пропускают H_2S, приливают еще 1 *экв* **IV** и пропускают H_2S еще 2—3 часа. Через 12 час. (0°) выделяют **I**. Тиоглицин и **III** кристаллизуют из метанола с несколькими каплями воды. Высшие гомологи **I** — из метанола. Аналогично из хлоргидрата глицилвалилтиофенола получают глицилтиовалин (выход 50%, т. разл. 240°), а из хлоргидрата глицилвалилизолейцилтиофенола — глицилвалилтиоизолейцин. Предложен лучший метод синтеза N-карбобензокситиоглицина (**V**). 0,25 *г* карбобензоксиглицилтиофенола в 20 *мл* эфира и 0,14 *мл* **IV** обрабатывают H_2S при 20° несколько часов, экстрагируют водой, водн. слой подкисляют и извлекают эфиром. Выход **V** 60%, т. пл. 93—95° (эф. + петр. эф.). Ангидридным методом выход **V** 45%. Показана возможность применения бензальтиоглицина для синтеза пептидов. Но выход последних ~20%. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 50921. Е. Чаман

54534. Синтез дипептидов аргинина. Цан, Диль (Synthese von Dipeptiden des Arginins. Zahn H., Diehl J. F.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 4, 135—136 (англ.)

Описан синтез глицил-L-аргинина азидным и карбодиимидным методами. 0,05 моля хлоргидрата -аргинина в 250 *мл* бензилового спирта насыщают HCl, прибавляют 80 *мл* бензола и упаривают при 80—100° в вакууме. Эту операцию повторяют трижды, затем при 130° удаляют бензиловый спирт, прибавляют 100 *мл* эфира, декантируют и выделившийся сироп переосаждают из спирта эфиром, затем растворяют в миним. кол-ве H_2O и при охлаждении подщелачивают р-ром $NaHCO_3$. Выход монохлоргидрата бензилового эфира L-аргинина (**I**) 61%, т. пл. 152° (разл.), R_f 0,42 (вторичный бутанол: HCOOH : H_2O = 75 : 15 : 10). $[\alpha]^{25}D$ —9,2° (*c* 1,9; 40% C_2H_5OH). Дигелиантат, т. пл. 202° (разл.), получен из сиропообразного дихлоргидрата бензилового эфира L-аргинина (**II**). 0,01 моля **II** и 0,01 моля триэтиламина в 20 *мл* C_2H_5OH прибавляют к 0,01 моля азида карбобензоксиглицина (**III**) в 50 *мл* этилацетата. После 24 час. стояния при —0° и 3 дней при 15° смесь упаривают в вакууме, остаток растворяют в этилацетате, насыщ. водой, и очищают противоточным распределением в системе вода — этилацетат. Выделяют флавианат бензилового эфира карбобензоксиглицил-L-аргинина (**IV**) с выходом 70%, т. пл. 164—165° (из 70%-ного сп.). Каталитич. гидрированием на Pd получают ацетат глицил-L-аргинина с выходом 42% (на **III**). К 0,01 моля карбобензоксиглицина в 10 *мл* ацетонитрила прибавляют р-р 0,015 моля **II**, 0,015 моля триэтиламина в 15 *мл* C_2H_5OH и 0,012 моля дициклогексилкарбодиимида. Через 18 час. смесь встряхивают с CH_3COOH и фильтрат обрабатывают, аналогично вышеописанному; выход **IV** 66%. Из этилацетатного р-ра выделена с выходом 14,7% N-карбобензоксиглицил-N,N-дициклогексилмочевина. В. Степанов

54535. Пептиды. Часть V. Конденсация γ-карбоксильной группы α-глутамильных пептидов с пептидной цепью. Клейтон, Кеннер, Шеппард (Peptides. Part V Condensation of the γ-carboxyl

group of α-glutamyl peptides with the peptide chain. Clayton D. W., Kenner G. W., Sheppard R. C.), J. Chem. Soc., 1956, Febr., 371—380 (англ.)

Изучены превращения α-глутамильных пептидов при обработке их $SOCl_2$ и третичными аминами. Циклогексиламид *n*-толуолсульфоглицил-L-фенилаланил-α-L-глутамилглицина (I) при этом превращается в производное диоксопиперидина (II), которое при щел. гидролизе превращается главным образом в γ-глутамильное производное — циклогексиламид *n*-толуолсульфоглицил-L-фенилаланил-γ-L-глутамилглицин (III). Аналогично циклогексиламид бензоил-α-DL-глутамилглицина (IV) превращается в производное диоксопиперидина (V) и затем в γ-изомер — бензоил-γ-DL-глутамилглицин (VI). Циклогексиламид *n*-толуолсульфоглицилглицин-α-L-глутамил-L-фенилаланина (VII) циклизуется в тех же условиях с образованием оксопирролидина (VIII), который при действии щелочи превращается в исходный VII. Аналогично бензоилглицил-α-L-глутамилморфолин (IX), который не может циклизоваться в диоксопиперидин, превращается в 1-бензоилглицил-5-морфолинокарбонил-2-оксо-L-пирролидин (X). При щел. гидролизе X также образуется исходный IX.

```
RCONHCH (CH2CH2COOH) CONHR' →  |
 I, IV, VII, IX       |          |
                      ↓          |
  RCONCOCH2CH2CHCONHR'           |
      |__________|  VIII, X      ↓
                 → RCONHCHCH2CH2CON (R') CO
                   II, V  |________________|
                                  ↓
               RCONHCH (COOH) CH2CH2CONHR'
                          III, VI
```

I—III R = $CH_3C_6H_4SO_2NHCH_2CONHCHCH_2C_6H_5$, R′ = $CH_2CONHC_6H_{11}$; IV — VI R = C_6H_5, R′ = $CH_2CONHC_6H_{11}$; VII, VIII R = $CH_3C_6H_4SO_2$= $NHCH_2CONHCH_2$, R′ = $CH(CH_2C_6H_5)CONHC_6H_{11}$; IX, X R = = $C_6H_5CONHCH_2$, NHR′ = $N(CH_2CH_2)_2O$

Синтез I — III. Для получения исходного γ-бензилового эфира L-глутаминовой к-ты (XI) 44,2 *г* L-глутаминовой к-ты и 54,7 *г* *n*-толуолсульфокислоты в 217 *мл* бензилового спирта медленно перегоняют при давл. 2 *мм* и т-ре бани 120° (1,5 часа). Остаток кристаллизуют обработкой эфиром и вновь перегоняют с 217 *мл* бензилового спирта и 2 *г* *n*-толуолсульфокислоты. Остаток растворяют в 600 *мл* спирта и прибавляют 34 *мл* диэтиламина, выход XI 43%, т. пл. 176—176,5°, (из 1 *л* воды), $[\alpha]^{18}D$ + 19,3° (*c* 1,14; CH_3COOH); pK_1 2,7, pK_2 9,1 (в воде). Для получения бромгидрата циклогексиламида глицина (XII) 45 *мл* циклогексиламина прибавляют к р-ру 30 ммолей триметилфениламмонийсульфата карбобензоксиглицина в 75 *мл* диметилформамида. Через 1 час р-р упаривают, остаток экстрагируют смесью этилацетата и 3 н. HCl. Экстракт промывают водой, р-ром $NaHCO_3$ и упаривают, выход циклогексиламида карбобензокси-глицина (XIII) 90%, т. пл. 110° (из этилацетата-петр. эф.). 2,22 *г* XIII в 23,1 *мл* 1 н. р-ра HBr в CH_3COOH нагревают 10 мин. при 100° и высаживают XII 200 *мл* эфира, выход 96%, т. пл. 186,5°. 7,15 ммоля $ClCOOC_2H_5$ прибавляют к р-ру 7,15 ммоля γ-бензилового эфира карбобензокси-L-глутаминовой к-ты и 7,15 ммоля триэтиламина в 15 *мл* диоксана при 10°. Через 10 мин. прибавляют смесь 7,15 ммоля XIII, 7,15 ммоля триэтиламина и 15 *мл* диоксана. Через ~12 час. р-р упаривают и остаток обрабатывают 40 *мл* этилацетата и 10 *мл* 3 н. HCl. Часть γ-бензилового эфира циклогексиламида карбобензокси-α-L-глутамилглицина (XIV) кристаллизуется, часть выделяют из р-ра, выход XIV 88%, т. пл. 173,5—174,5° (из сп.), $[\alpha]^{15,5}D$ + 2,5° (*c* 1,7; диметилформамид (XV)). 6 ммоля XIV гидрируют в 15 *мл* диоксана и 20 *мл* 95%-ного спирта над Pd-чернью; выход циклогексиламида α-L-глутамилглицина 62%, т. пл. 158° (разл.), $[\alpha]^{16,5}D$ + 50,4° (*c* 1,1 5; 1 н. HCl). 5 ммолей последнего ацилируют при pH 8,7 5 ммолями калийсульфата *n*-толуолсульфоглицил-L-фенилаланина (XVa) и упаривают при pH 6 и 50°/2 *мм*. Остаток обрабатывают 40 *мл* этилацетата и 5 *мл* 3 н. HCl, выпадает I. Часть I выделяют экстракцией водн. слоя этилацетатом. Выход I 71%, т. пл. 219,5—220,5° (разл.), $[\alpha]^{16}D$ — 9,1° (*c* 1,25; сп.), p*K* 6,2. Повторное ацилирование оставшегося водн. р-ра дает еще 11% I. 0,5 ммоля I в 40 *мл* XV упаривают на колонке при 50°/14 *мм* до 7 *мл*, прибавляют 0,62 ммоля пиридина, 0,62 ммоля $SOCl_2$ и через 1 час еще 0,62 ммоля пиридина. Через 2 часа прибавляют 2 *мл* воды, через ~ 12 час. р-р упаривают и остаток обрабатывают смесью этилацетата и насыщ. р-ра $NaHCO_3$. Из р-ра в этилацетате выделяют II, выход 74%, т. пл. 214,5° (из сп.). При подкислении водн. слоя выделяется 22% I, 0,22 *г* II растворяют в 1 *мл* 0,5 н. NaOH и через 10 мин. подкисляют и экстрагируют этилацетатом. Вытяжку промывают водой и очищают III растворением в $NaHCO_3$, подкислением и вторичной экстракцией этилацетатом, выход III 90%, т. пл. 173° (из этилацетата). Наряду с III образуется 9% I. III получен встречным синтезом. 10 ммолей 1-*n*-толуолсульфо-2-оксо-L-пирролидинкарбоновой-5 к-ты, 10,5 ммоля XII и 22 ммоля триэтиламина в 20 *мл* CH_3CN кипятят 3,5 часа и выпаривают. Остаток растворяют в 40 *мл* 1 н. NaOH, промывают этилацетатом и подкисляют. Выход циклогексиламида *n*-толуолсульфо-γ-глутамилглицина (XVI) 81%, т. пл. 199—200° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 5,8°, (*c* 2;0,1 н NaOH), p*K* 5,2. К р-ру 2,95 *г* XVI в 300 *мл* жидкого NH_3 прибавляют Na до образования устойчивой синей окраски и добавляют 18 *г* ионита дауэкс 50 (в аммонийной форме). После испарения NH_3 и удаления его остатка в вакууме прибавляют 25 *мл* воды и фильтрат очищают пропусканием через «Hyflo Supercel», подкисляют CH_3COOH до pH 6 и разбавляют 200 *мл* спирта. Через ~ 12 час. (при 0°) фильтруют и прибавлением 1 *л* эфира осаждают циклогексиламид γ-L-глутамилглицина (XVII), выход 1,98 *г*, т. пл. 171—176°. Р-р 1 ммоля XVII ацилируют действием 1 ммоля XVa (литийсульфат) при pH 8, подкисляют 3 н. HCl до pH 6 и упаривают. Остаток растворяют в 10 *мл* 3 н. HCl и экстрагируют этилацетатом, выход III 67%, т. пл. 169—170°, p*K* 5,5. Синтез IV—VI. 1 *г* бензоил-L-глутаминовой к-ты и 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ встряхивают 2,5—3 часа и прибавлением 15 *мл* эфира и 25 *мл* петр. эфира осаждают ангидрид бензоил-DL-глутаминовой к-ты (XVIII), т. пл. 153° (из $(CH_3CO)_2O$), $[\alpha]^{16}D$ 0° (*c* 2,14; диоксан). 15 ммоля XVIII прибавляют за 30 мин. к охлажд. р-ру 15 ммолей XII и 15 ммолей триэтиламина в 40 *мл* $CHCl_3$. Через ~ 12 час. приливают 20 *мл* 3 н. HCl и 40 *мл* $CHCl_3$. Из р-ра в $CHCl_3$ противоточной экстракцией этилацетатом и фосфатным буфером (0,8 *M* $KHPO_4$, 0,2 *M* K_2HPO_4) выделяют IV, выход 45%, т. пл. 193° (из водн. сп.), pK 6,1, и VI, выход 53%, т. пл. 175,5° (из водн. сп.). p*K* 5,4. Р-р 1 ммоля IV в 100 *мл* диоксана упаривают на колонке до 40 *мл*, прибавляют при охлаждении 1 ммоль $SOCl_2$, 1 ммоль пиридина и через 40 мин. еще 1 ммоль пиридина. Через 1 час прибавляют 2 *мл* воды и упаривают. Остаток растворяют в смеси 50 *мл* бутанола-1 и 50 *мл* этилацетата, экстрагируют р-ром $NaHCO_3$ и водой и упаривают, выход V 99%, т. пл. 261,5—262,5° (разл.; из водн. сп.). При замене $SOCl_2$ на $ClCO_2C_2H_5$ выход V 95%; на тетраэтилпирофосфат (2 *экв*) — 89%; на $(CH_3CO)_2O$ — 76%. VI при действии $SOCl_2$ и пиридина также превращается в V с выходом 93%. К 0,346 *г* V в 25 *мл* диоксана прибавляют 5 *мл* 4 н. NaOH, через 15 мин. подкисляют и упаривают. Из остатка обработкой 3 н. HCl и этилацетатом и противоточной экстракцией выделяют 13% IV и 85% VI. При обработке IV тетраэтилпирофосфатом в XV образуются 25—32% VI.

Синтез **VII** и **VIII**. 13 ммолей циклогексиламида карбобензокси-L-фенилаланина (полученного также как **XIII**, выход 65%, т. пл. 165°, $[\alpha]^{20}D - 1{,}2°$, *c* 1,6 в **XV**) в 32 *мл* CH_3COOH, содержащей 40 ммолей HBr, нагревают 15 мин. при 100° и упаривают. Остаток растворяют в воде, промывают этилацетатом и подщелачивают NaOH до pH 9, выход циклогексиламида L-фенилаланина (**XIX**) 82%, т. пл. 101—102° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D + 19{,}7°$ (*c* 3,4; сп.). Суспензию 2 ммолей **XI** в 50%-ном водн. **XV** ацилируют при pH 8,5 действием 2 ммолей литийсульфата *n*-толуолсульфоглицилглицина. Через 30 мин. р-р подкисляют до pH 6 и упаривают. Остаток растворяют в 3 н. HCl, экстрагируют этилацетатом и очищают противоточной экстракцией фосфатным буфером. Выход γ-бензилового эфира *n*-толуолсульфоглицил-глицил-L-глутаминовой к-ты (**XX**) 52%, т. пл. 101—103° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D + 9{,}4°$ (*c* 3,7; сп.), p*K* 5,4. Р-р 1 ммоля **XIX** и 1 ммоля триэтиламина в 5 *мл* **XV** прибавляют к 10 *мл* р-ра 1 ммоля литийсульфата **XX** в **XV**. Через ~12 час. р-р упаривают и осадок подвергают распределению между этилацетатом (200 *мл*) и 1 н. HCl (20 *мл*), выход γ-бензилового эфира **VII** 82%, т. пл. 195—200°. 1,5 *г* γ-бензилового эфира **VII** гидрируют над Pd-черных в 50 *мл* **XV** и 5 *мл* воды. Р-р упаривают, остаток растворяют в насыщ. р-ре $NaHCO_3$, промывают этилацетатом и подкисляют, выход **VII** 82%, т. пл. 188,5—190°, $[\alpha]^{21}D - 22{,}0°$ (*c* 3; в **XV**), p*K* 6,1. Р-р 1 ммоля **VII** в 300 *мл* диоксана упаривают до 200 *мл* и прибавляют 1,2 ммоля триэтиламина и 1,2 ммоля $SOCl_2$. Через 20 мин. добавляют 1,2 ммоля триэтиламина и через 1 час. 2 *мл* воды. Р-р упаривают и осадок распределяют между 100 *мл* бутанола-1, 100 *мл* этилацетата и 25 *мл* воды, выход **VIII** 100%, т. пл. 177—179° (разл.). При обработке 1 н. NaOH р-ра **VIII** в **XV** образуется, **VII**, выход 90%. Синтез **IX** и **X**. Суспензию 22 ммолей **XI** в 50%-ном водн. **XV** ацилируют при pH 9 20 ммолями литийсульфата бензоилглицина. Через 30 мин. подкисляют H_2SO_4 до pH 6 и упаривают. Осадок обрабатывают 100 *мл* этилацетата и 50 *мл* 3 н. H_2SO_4. Р-р в этилацетате подвергают противоточному распределению с фосфатным буфером. Выход γ-бензилового эфира бензоилглицил-L-глутаминовой к-ты (**XXI**) 65%, т. пл. 136—137,5° (из этилацетата), $[\alpha]^{21}D - 6{,}85°$ (*c* 1,6; в **XV**), p*K* 5,3. 5 *мл* морфолина прибавляют к р-ру 8 ммолей литийсульфата **XXI** в 75 *мл* **XV**. Через 1 час р-р выпаривают, остаток обрабатывают 50 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 200 *мл* этилацетата. Этилацетатный р-р промывают 1 н. H_2SO_4, водой, р-ром $NaHCO_3$, водой и упаривают. Остаток (2,53 *г*) гидрируют в спирте над Pd-чернью. Р-р упаривают и остаток обрабатывают 75 *мл* этилацетата и 1 н. р-ром Na_2CO_3. Подкислением водн. р-ра и экстракцией этилацетатом выделяют **IX**, выход 67%, т. пл. 117—118° (из годы), p*K* 6,1. К р-ру 1,35 ммоля **IX** в 50 *мл* диоксана прибавляют 1,5 ммоля триэтиламина и 1,5 ммоля $SOCl_2$, через 30 мин. прибавляют еще 1,5 ммоля триэтиламина и через 1,5 часа 2 *мл* воды. Р-р выпаривают, остаток растворяют в бутаноле-1, промывают разб. HCl и р-ром $NaHCO_3$. При упаривании получается **X**, желтая стеклообразная масса, выход 78%, щел. гидролиз которой приводит к **IX**. Синтезированы также γ-бензиловый эфир *n*-толуолсульфоглицил-L-фенилаланил-L-глутаминовой к-ты (**XXII**), циклогексиламид *n*-толуолсульфо-α-L-глутамилглицина (**XXIII**), *n*-толуолсульфо-α, γ-L-глутамилди-(глицинциклогексиламид) (**XXIV**) и циклогексиламид *n*-толуолсульфо-γ-L-глутамил-L-фенилаланина (**XXV**). Р-р 2,4 ммоля **XI** в 14 *мл* формамида и 10 *мл* воды ацилируют при pH 9 2 ммолями **XVa**. Р-р нейтрализуют и упаривают. Остаток обрабатывают этилацетатом и 3 н. HCl. Выход **XXII** 45%, т. пл. 146—147° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{16}D - 20{,}9°$ (*c* 2; п.). 13 ммолей **XII**, 26 ммолей $NaHCO_3$ и 25 *мл* воды прибавляют при 0° к р-ру 12,2 ммоля хлорангидрида 1-*n*-толуольсульфо-2-оксо-L-пирролидин-5-карбоновой к-ты в 50 *мл* $CHCl_3$, встряхивают 5 мин. и через 30 мин. органич. слой промывают р-ром $NaHCO_3$ и 1 н. HCl и выпаривают. Остаток растворяют в 40 *мл* **XV**, прибавляют 10 *мл* 1 н. NaOH и через 30 мин. подкисляют до pH 6 и упаривают. Остаток растворяют в 50 *мл* воды и малом кол-ве 1 н. NaOH, промывают этилацетатом, подкисляют и экстрагируют этилацетатом. Выпадает **XXIV** выход. 0,378 *г*, т. пл. 211—214°. Из этилацетатного р-ра при 0° выпадает 0,401 *г* **XVI**; упариванием р-ра получают **XXIII**, выход 52%, т. пл. 157—160° (из водн. сп.), $[\alpha]^{16}D - 7{,}7°$ (*c* 3,6; в **XV**), p*K* 6,1 Р-р 1 ммоля 1-*n*-толуолсульфо-2-оксо-L-пирролидинкарбоновой-5 к-ты, 1,1 ммоля **XIX** и 1 ммоля триэтиламина в 25 *мл* CH_3CN кипятят 4,5 часа. Р-р упаривают и остаток растворяют в 10 *мл* воды и 2 *мл* 3 н. NaOH, промывают эфиром и подкисляют, выпадает **XXV**, выход 48%, т. пл. 211—212°, p*K* 5,2. Приведены значения частот ИК-спектров синтезированных пептидов. Часть IV см. РЖХим, 1956, 54605. С. Аваева

54536. **Биохимия дикетопиперазинов. III. Синтез 3,6-диоксиметил-C¹⁴-2,5-дикетопиперазина.** Мунисио (Bioquimica de dicetopiperacinas. III Síntesis de 3,6-dioximetil-C¹⁴-2,5-dicetopiperacina. Municio A. M.), An Real soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 9—10, 565—570 (исп.; рез. англ.)

Описан синтез стереоизомеров 3,6-диоксиметил-C¹⁴-2,5-дикетопиперазина (**I**) (5 *мг* — 9600 имп/мин) по схеме: $BaC^{14}O_3 \rightarrow C^{14}H_3OH$ (**II**) $\rightarrow HC^{14}HO$ (**III**) $\rightarrow HOH_2C^{14}COOC_2H_5(COOH)NHCOCH_3 \rightarrow$ DL-HOH_2C^{14}-$CH(NH_2)COOH$ (**IV**) $\rightarrow HOH_2C^{14}CH(NH_2 \cdot HCl)COOCH_3$ (**V**) → **I**. Оба изомера **I**, а также **IV** были испытаны на *Leuconostoc citrovorum* 8081; влияние изомера **I** с т. пл. 226° на изменение кислотности среды подобно влиянию **IV**, что позволяет придать указанному изомеру **I** *цис*-конфигурацию (DL-форма). 15 *г* пемзы промывают последовательно царской водкой и дистилл. водой, затем обрабатывают водн. р-ром 2,19 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, кипятят несколько минут, добавляют 6,14 *г* $Mo_7(NH_4)_6O_{24} \cdot 4H_2O$ в р-ре $(NH_4)_2S$, упаривают досуха, остаток прокаливают 30 мин. при 500—550° в токе O_2. Смесь воздуха и паров **II**, полученного исходя из 84,9 *мг* $BaC^{14}O_3$ и разб. посредством 2,656 *г* $BaCO_3$ (РЖХим, 1956, 78254), пропускают при 395—400° над вышеописанным катализатором, получают с выходом 80% водн. р-р **III**, к которому добавляют 2,8 *мл* формалина, 66,4 *мл* дистилл. воды, а затем 7,56 *г* моноэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (**VI**) в 40,8 *мл* 0,97 н. NaOH и 0,2 *мл* пиридина. После стояния при ~20° (4 дня) р-р упаривают в токе воздуха, собирая непрореагировавший **III**, прибавляют 38 *мл* 1,05 н. HCl, нагревают 30 мин. при 100°, вводят 20 *мл* 10 н. HCl и кипятят 1,5 часа, за 15 мин. до конца кипячения добавляют норит, фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток извлекают спиртом и после добавления избытка пиридина выделяют **IV**, выход 70%. **VI** получают добавлением к 50 *г* диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты в 250 *мл* 50%-ного спирта рассчитанного кол-ва 1 н. NaOH, подкислением H_2SO_4 и экстракцией этилацетатом, выход 85%. 2,87 *г* **IV**, разб. 10 *г* DL-серина, обычным способом превращают в **V**, выход 80%. К 12 *г* **V** в абс. CH_3OH добавляют теоретич. кол-во 2%-ного р-ра CH_3ONa, фильтрат упаривают в вакууме, после стояния при ~20° (2 дня) выделяют **I**, выход 70%. 3,740 *г* **I** разб. 3,130 *г* 3,6-диоксиметил-2,5-дикетопиперазина, подвергают фракционной кристаллизации из воды, выделяют *транс*-**I**, т. пл. 266°, и *цис*-**I**, т. пл. 226°. Сообщение II см. РЖХимБх, 1957, 12363. С. Завьялов

54537. **Синтез структурных аналогов окситоцина.** Буассонна, Гутман, Жакно, Валлер

(Synthèse d'analogues structuraux de l'oxytocine. Boissonnas R. A., Guttmann St., Jaquenoud P.-A., Waller J.-P.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1421—1427 (франц.; рез. англ.)

С целью изучения влияния строения на физиологич. активность были синтезированы четыре аналога окситоцина. Три из них содержали вместо изолейцина соответственно фенилаланин, лейцин и валин, четвертый содержал вместо аспарагиновой к-ты глутаминовую. Синтезы произведены по схеме, данной авторами при синтезе окситоцина (РЖХим, 1957, 27006). Синтез фенилаланинового аналога окситоцина. Метиловый эфир L-фенилаланина·HCl (**I**) получен нагреванием 2 часа 87 *мл* CH_3OH, в который при —10° было внесено сперва 9,8 *мл* $SOCl_2$, а затем 18 *г* L-фенилаланина. Выход 90%, т. пл. 160° (CH_3OH-эф.), R_f — 0,95. Определение R_f всюду в смеси метилэтилкетон: пиридин: вода = 60 : 15 : 25 обозначает, что хроматограмма проводилась после удаления карбобензоксигруппы. Метиловый эфир N-карбобензокси-(КБЗ)-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-фенилаланина (**II**). В р-р 3,56 *г* N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозина и 1,67 *мл* три-*н*-бутиламина в 10 *мл* тетрагидрофурана **III** вносят при —10° 0,67 *мл* $ClCOOC_2H_5$ (**IV**) и через 10 мин. 1,43 *г* **I**. Через 2 часа (20°) нагревают 5 мин. до 50° и упаривают в вакууме. Выход **II** 63%, т. пл. 154° (из сп. + эф.), $[\alpha]^{19}D$ — 33,7° (*c* 1,5; CH_3OH), R_f 0,95. N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-фенилаланилгидразид (**V**). Растворяют 425 *мг* **II** в 3,2 *мл* CH_3OH, добавляют 0,8 *мл* NH_2-$NH_2 \cdot H_2O$, нагревают 1 час и разбавляют 10 *мл* воды. Выход **V** 89%, т. пл. 243°. Для перевода в азид растворяют 380 *мг* **V** в смеси 12,5 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* 1 н. HCl и при —10° вносят 0,7 *мл* 1*M* $NaNO_2$. Через 5 мин. высаживают азид (**VI**) 20 *мл* ледяной воды, сушат в вакууме при 0° над P_2O_5 и KOH. Выход **VI** 88%, т. разл. 110°. N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутамил-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицинамид (**VII**). Растворяют в 2,5 *мл* диметилформамида (**VIII**) 333 *мг* **VI** и 280 *мг* L-глутамил-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглициламида (**IX**), после 3 дней размешивания при 20° и медленного упаривания в вакууме до половины объема прибавляют 50 *мл* этилацетата, выход **VII** 57%, т. пл. 228, °$[\alpha]^{19}D$ — 51,8° (*c* 2,5; CH_3COOH), R_f^* 0,90. Синтез лейцинового аналога окситоцина. Метиловый эфир N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-лейцина (**X**) получен: а) методом смешанных ангидридов из 29 *г* N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозина (**XI**), 13,6 *мл* три-*н*-бутиламина в 130 *мл* **III**, 5,44 *мл* **IV** и 10,5 *г* метилового эфира лейцина (**XII**). Выход **X** 61%, т. пл. 128° (из этилацетата + петр. эф.), $[\alpha]^{19,5}D$ — 39,4° (*c* 2,9; CH_3OH), R_f^* 0,95; б) методом с тетраэтилпирофосфитом (**XIII**). Нагревают смесь 2,55 *г* **XI** и 0,74 *г* **XII**, 2 *мл* **XIII** и 3 *мл* диэтилфосфита 40 мин. при 80°, осаждают 30 *мл* воды. Перекристаллизация из этилацетата и петр. эфира, выход **X** 61%, $[\alpha]^{15}D$ — 38,5° (*c* 2,9; CH_3OH). 5 *г* **X** омыляют смесью 15 *мл* метанола и 5 *мл* 4 н. NaOH (1 час, ~ 20°), разбавляют 150 *мл* воды и подкисляют 3 н. HCl до pH 2. Выход N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-лейцина (**XIV**) 79%, т. пл. 140°, R_f^* 0,95. Гидразид (**XV**) из **X**. Выход 96%, т. пл. 240°; азид (**XVI**) из **XV**, выход 90%, т. пл. 110° (разл.) N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-лейцил-L-глутамил-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцил-глицинамид (**XVII**). Из 400 *мг* **XVI** и 360 *мг* **IX** в 3 *мл* **VIII** получено по вышеописанной методике 50% **XVII**, т. пл. 228° $[\alpha]^{19}D$ — 54,9° (*c* 2,7; CH_3COOH), R_f после омыления КБЗ-группы 0,90. Синтез валинового аналога окситоцина. Хлоргидрат метилового эфира L-валина (**XVIII**) получен, как описано для **I**, выход 80%, т. пл. 170°. Метиловый эфир N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-валина (**XIX**) получен из 2,8 *г* N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозина (**XX**) и 0,80 *г* **XVIII**, как описано выше. Выход **XIX** 74%, т. пл. 132° (этилацетат + петр. эф.), $[\alpha]^{19}D$ — 36,4° (*c* 2,9; CH_3OH) R_f^* 0,95. Гидразид (**XXI**) из **XIX**. Выход 87%, т. пл. 241°. Азид (**XXII**) из **XXI**, выход 90%, т. пл. 110° (разл.). N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-валил-L-глутамил-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицинамид (**XXIII**) получен из 157 *мг* **XXII** и 215 *мг* **IX**, как описано для **VII**. Выход **XXIII** 51%, т. пл. 232°, R_f 0,90 (после омыления КБЗ-группы). Синтез аналога окситоцина с глутаминовой к-той. Метиловый эфир N-КБЗ-L-глутамил-S-бензил-L-цистеина (**XXIV**). В р-р 8,72 *г* N-КБЗ-глутамина (**XXV**) в 125 *мл* **III** и 125 *мл* диоксана добавляют 7,40 *мл* три-*н*-бутиламина, затем при —8° 2,97 *мл* **IV**. Через 10 мин. вводят 8,14 *г* метилового эфира S-бензил-L-цистеина·HCl и 7,40 *мл* три-*н*-бутиламина в 50 *мл* диоксана, размешивают 5 час., приливают 500 *мл* воды и быстро перекристаллизовывают **XXIV** из 170 *мл* кипящего пиридина с осаждением 1500 *мл* кипящей воды. Выход **XXIV** 56%, т. пл. 204° $[\alpha]^{19}D$ — 30,3° (*c* 2,4; CH_3COOH), R_f^* 0,80. Метиловый эфир N-КБЗ-L-глутамил-L-глутамил-S-бензил-L-цистеина (**XXVI**). Растворяют 7,00 *г* **XXIV** в 40 *мл* 2,5 н. р-ра HBr в лед. CH_3COOH, через 1 час (20°) упаривают в вакууме досуха, растворяют в 60 *мл* воды, извлекают бензилбромид эфиром, выщелачивают сухой Na_2CO_3 до pH 7,5 и выливают в свежеприготовленный р-р 4,84 *г* **XXV** в 70 *мл* **III** и 70 *мл* диоксана. Затем при —5° вводят 4,10 *мл* три-*н*-бутиламина и 1,64 *мл* **IV**. Через 6 час. разбавляют 1200 *мл* воды и быстро перекристаллизовывают выпавшие кристаллы из кипящего пиридина с осаждением их водой. Выход **XXVI** 63%, т. пл. 255°, $[\alpha]^{19}D$ — 41,8° (*c* 2,4, CH_3COOH), R_f^* 0,50. Гидразид (**XXVII**) из **XXVI**. Выход 93%, т. пл. 260°. Азид (**XXVIII**) из **XXVII**, выход 93%, т. пл. 211°. N-КБЗ-L-глутамил-L-глутамил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицинамид (**XXIX**) из 1,135 *г* **XXVIII** и 0,675 *г* L-пролил-L-лейцил-глицинамида, как указано для **VII**, но при 40°, **XXIX** очищают суспендированием в 3 *мл* **VIII** и 6 *мл* ацетона, выход 53%, т. пл. 238°, R_f^* 0,50. После обработки 750 *мг* **XXIX** HBr в лед. CH_3COOH получен L-глутамил-L-глутамил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицинамид с выходом 67% и R_f 0,50. N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-изолейцил-L-глутамил-L-глутамил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицинамид (**XXX**) получен из 502 *мг* N-КБЗ-S-бензил-L-цистеил-L-тирозил-L-изолейцилазида и 422 *мг* **XXIX**, как описано для **VII**. Выход **XXX** 61%, т. пл. 260°. Отщепление защитных групп Na в жидком NH_3 и окисление воздухом водн. р-в проведено для всех аналогов окситоцина по Дю-Виньо (РЖХим, 1957, 27005).

Е. Каверанева

54538. Фенилкарбаминовые производные инсулина. Андерсен (Phenylcarbamoyl derivatives of insulin. Andersen William. Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg. Ser. chim., 1956, 30, № 6—8, pp. 104—125) (англ.)

См. РЖХим, 1956, 4006.

54539. Исследование структуры белков определением конечных аминокислотных групп. Сообщение 1. Устойчивость тиогидантоинов. Скоффоне, Турко (Indagini sulla struttura delle proteine mediante determinazione dell'ammino acido terminale. Nota I.— Stabilità delle tioidantoine. Scoffone Ernesto, Turco Aldo), Ricerca scient., 1956, 26, № 3, 865—871 (итал.)

Для разработки методов определения С-конечных аминокислотных остатков в полипептидах р-цией последних с NH_4CNS (I) с образованием производных 2-тиогидантоина (II) изучен гидролиз II, 5-метил-, 5-бензил-, бензоил-(III), бензоил-5-метил-, бензоил-5-изопропил-, бензоил-5-изобутил- и бензоил-5-этил-(2-'-тиометил)-2-тиогидантоина 0,1, 0,5 и 1 н. NaOH при $\sim 20°$. При исследовании степени гидролиза УФ-спектром (210—310 *мμ*) в 0,001 н. HCl сделаны следующие выводы: 1) все производные II, особенно сам II, гидролизуются быстро, 2) наиболее медленно расщепляются 5-замещ. II, 3) главным продуктом гидролиза в 1 н. NaOH является тиогидантоиновая к-та (**IV**). Ввиду близости УФ-спектров IV и тиомочевины (V) не удалось установить присутствие V среди продуктов гидролиза. С целью более детального исследования гидролиза III были сняты хроматограммы (даны в-во, R_f, цвет пятна, проявление реактивом Гроте, р-ритель *н*-бутанол-*н*-гептан-90%-ная HCOOH): **III**, 0,86, красно-оранжевый; **II**, 0,36, пурпурный; **IV**, 0,30, зелено-голубой; **V**, 0,28, голубой; 0,22, проявление S^{35}. Изучение гидролиза III (меченного S^{35}) 0,1, 0,5 и 1 н. NaOH при $20 \pm 2°$ при мол. соотношении III и NaOH 1 : 10 привело к следующим данным: 1) расщепление III проходит менее чем за 2 мин., 2) среди продуктов гидролиза присутствуют **II**, **IV**, в небольших кол-вах SCN′ и неидентифицированное в-во с R_f 0, 3) расщепление II проходит с постоянной скоростью в течение первых 15 мин., но затем значительно усиливается. Ввиду близости R_f IV и V не удалось обнаружить присутствие V. Колич. оценка степени гидролиза III осуществлялась хроматографированием и проявлением пятен самоизлучением (экспоз. 4—8 час.). ~ 2 *мкюри* S^{35} в виде сульфата разбавляют 0,2 *г* конц. H_2SO_4, добавляют H_2O, осаждают $BaSO_4$, который восстанавливают H_2 при 950° до BaS. Последний окисляют J_2 до S, которую после извлечения сероуглеродом сплавляют с KCN, полученную смесь для удаления избытка KCN нагревают с H_2SO_4 (начальный pH 6), упаривают до малого объема, прибавляют 0,6 *г* KCNS и спирт, после центрифугирования к фильтрату добавляют конц. водн. р-р $Fe_2(SO_4)_3$. Спиртом высаживают K_2SO_4 и аммиаком удаляют $Fe(OH)_3$, фильтрат упаривают досуха и из остатка ацетоном извлекают I, меченный S^{35}. 35,8 *мг* бензоилглицина, 22 *мг* I и 2 *мл* 10% р-ра $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH нагревают 30 мин. при 100°, упаривают в вакууме досуха, при добавлении воды к остатку выделяют III, меченный S^{35}, выход 66%.

С. Завьялов

54540. Кофермент А. Часть X. Модельные опыты по синтезу пирофосфатов N-пантоиламинов. Новые методы дебензилирования эфиров пирофосфорной кислоты. Аррис, Баддили, Бьюкенен, Тейн (Coenzyme A. Part X. Model experiments on the synthesis of pyrophosphates of N-pantoylamines. New methods for the debenzylation of esters of pyrophosphoric acid. Arris J., Baddiley J., Buchanan J. G., Thain E. M.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4968—4973 (англ.)

В связи с синтезом 3′-дефосфокофермента А разработан метод фосфорилирования пантоиламина. В качестве модельных соединений из N-пантоилциклогексиламина (I) и $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$ с последующим дебензилированием получен его 4-фосфат $ROP(O)(OR')$-$OCH_2C(CH_3)_2CH(OH)CONHC_6H_{11}$ (II) ($R = R' = H$) и аналогично из II ($R = R' = H$) или его монобензилового эфира (II) ($R = H$, $R' = CH_2C_6H_5$) — пирофосфат $ROP(O)(OR')OP(O)(OR'')$ — $OCH_2C(CH_3)_2CH(OH)CO$-NHC_6H_{11} (III) ($R = R' = R'' = H$). II ($R = R' = CH_2$-C_6H_5) легко теряет остаток дибензилфосфорной к-ты даже в отсутствие влаги. Показано, что бензильные группы легко удаляются из эфиров пирофосфорной к-ты и из нуклеотидов восстановлением натрием в жидком NH_3. При нагревании II ($R = R' = CH_2C_6H_5$) и III ($R = R' = R''CH_2C_6H_5$) с $Ba(SCN)_2$ образуются монобензиловые эфиры II ($R = H$, $R' = CH_2C_6H_5$) и III ($R = CH_2C_6H_5$, $R' = R'' = H$). Некоторые бензиловые эфиры орто- и пирофосфорной к-т дебензилируются до свободной к-ты при облучении спирт. р-ров ультрафиолетовым светом. Р-р 7 *г* DL-пантоиллактона в 50 *мл* $C_6H_{11}NH_2$ кипятят 30 мин., упаривают, добавляют эфир и декантируют, выход I 80%, т. пл. 111° (из водн. C_2H_5OH). I, полученный из *d* (—)-пантоиллактона, имеет т. пл. 104°, $[\alpha]D$ +51,4° (с 2,57; в C_2H_5OH). К р-ру 5 *г* сухого DL-I в 30 *мл* абс. пиридина, охлажд. смесью твердой CO_2 и ацетона, добавляют $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$ (из 5,5 *г* $(C_6H_5CH_2O)_2PHO$ в 5 *мл* CCl_4, оставляют до достижения $\sim 20°$, через 1 час обрабатывают еще таким же кол-вом $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$ в тех же условиях. Через 2 дня (—10°) пиридин отгоняют, сироп растворяют в 20 *мл* этилацетата, промывают водой, 2 н. H_2SO_4 и водой, сушат над $MgSO_4$, фильтруют, упаривают в вакууме до сиропа (15,7 *г*). 10 *г* сиропа растворяют в C_2H_5OH и гидрируют над Pd, фильтруют, добавляют воды и упаривают C_2H_5OH. К р-ру добавляют $Ba(OH)_2$ до pH 8, фильтруют, пропускают через амберлит IR-120 (H+-форма). Фильтрат и промывные воды нейтрализуют $C_6H_{11}NH_2$, упаривают досуха и растирают с C_2H_5OH, выход циклогексиламмониевой соли II ($R = R' = H$) 79%, т. пл. 194—195° (из воды). 11,5 *г* D-I фосфорилируют аналогично, упаривают в вакууме, растворяют в эфире, промывают водой, 1 н. H_2SO_4, 1 н. NaOH и водой, сушат над $MgSO_4$, упаривают в вакууме до сиропа, растворяют в 100 *мл* 2-этоксиэтанола и добавляют 25 *г* $Ba(SCN)_2$. Смесь нагревают 1 час при 100°, через день обрабатывают 500 *мл* эфира, осадок промывают эфиром и сушат над P_2O_5. 37 *г* выделенного в-ва растворяют в 400 *мл* 50%-ного C_2H_5OH, пропускают через амберлит IR-120 (H+-форма, 2,7 × 90 *см*), промывают водой до нейтр. р-ции. К фильтрату и промывным водам добавляют циклогексиламин до pH 8, упаривают до 300 *мл* и осадок промывают ацетоном и эфиром, выход циклогексиламмониевой соли II ($R = H$, $R' = CH_2C_6H_5$) 15 *г*, т. пл. 190—191° (из воды). III ($R = R' = R'' = H$) получают: а) 0,5 *г* моноциклогексиламмониевой соли II ($R = R' = H$) пропускают через амберлит IR-120 (H+), фильтрат нейтрализуют триэтиламином, упаривают досуха, растворяют в смеси 5 *мл* CH_3CN и 10 *мл* $CHCl_3$, упаривают досуха; операцию повторяют несколько раз, добавляя $CHCl_3$ и $C_6H_5CH_3$. Кристаллич. в-во растворяют в смеси 3 *мл* CH_3CN и 5 *мл* CCl_4, охлаждают до —10°, добавляют 1,1 моля $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$, оставляют при 0° на 2,5 часа, упаривают досуха (0°), растворяют в C_2H_5OH (96%) и гидрируют над палладиевой чернью. III ($R = R' = R'' = H$) выделяют с помощью хроматографии на бумаге в системе *н*-C_3H_7OH : NH_4OH : H_2O (6 : 3 : 1) (R_f = 0,56) и затем в системе *н*-C_4H_9OH—CH_3COOH : H_2O и превращают в циклогексиламмониевую соль (42 *мг*); очищают через ртутную соль, выделяют в виде дициклогексиламмониевой соли, т. пл. 130°. III ($R = R' = R'' = H$) гидролизуется 1 н. HCl (7 мин., 100°) до H_3PO_4 и II ($R = R' = H$), не гидролизуется водн. р-ром NH_3 (*d* 0,88); б) циклогексиламмониевую соль II ($R = H$, $R' = CH_2C_6H_5$) обрабатывают 10 *мл* эфира и 10 *мл* 2 н. H_2SO_4, эфирный слой отделяют. После двух повторных экстракций соединенные эфирные вытяжки сушат над Na_2SO_4, фильтруют, добавляют 0,2 *мл* триэтиламина, упаривают в вакууме досуха, добавляя $CHCl_3$ и $C_6H_5CH_3$, растворяют в 5 *мл* абс. $CHCl_3$, добавляют $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$ (из 0,27 *г* $(C_6H_5CH_2O)_2POH$) в 15 *мл* $CHCl_3$ и 1 каплю

триэтиламина, оставляют на 2 часа при ~ 20° и упаривают в вакууме. Сироп растворяют в 95%-ном C_2H_5OH и гидрируют над Pd-чернью, фильтрат нейтрализуют NH_3, упаривают в вакууме. **III** (R = R′ = R″ = H) выделяют аналогично описанному в (а). **III** (R = $CH_2C_6H_5$, R′ = R″ = H) получают из **III** (R = R′ = R″ = $CH_2C_6H_5$) (см. б) после снятия двух бензильных групп с помощью $Ba(SCN)_2$ в 2-этоксиэтаноле (100°, 15 мин.) После ряда экстракций петр. эфиром и эфиром из остатка выделены в-ва *А* и *Б*. Как установлено с помощью хроматографии на бумаге, в системе *н*-$C_3H_7OH : NH_4OH : H_2O$ в-во *А* является смесью P^1P^2-дибензилпирофосфата, **II** (R = H, R = $CH_2C_6H_5$) и **III** (R = $CH_2C_6H_5$, R = R′ = H); в-во *Б* — смесь циклич. фосфата **II** и **III** (R = $CH_2C_6H_5$, R = R′ = H). *А* превращалось в свободную к-ту обработкой амберлитом IR-120 (H+), гидрировалось в 50%-ном водн. C_2H_5OH над Pd-чернью. Хроматографически (*н*-$C_3H_7OH : NH_4OH : H_2O$) обнаружены H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, **II** (R = R = H) и **III** (R = R′ = R″ = H). В-ва *А* и *Б* обрабатывались Na в жидком NH_3. *А* дает те же соединения, которые образуются при гидрогенолизе, Б дает **II** (R = R′ = H), H_3PO_4, циклич. фосфат **II** и следы **III** (R = R′ = R″ = H). При дебензилировании эфиров $H_4P_2O_7$ Na в жидком NH_3 добавляют небольшими кусочками Na в р-р 0,001 мол. бензилового эфира в 50 *мл* жидкого NH_3 до появления голубого окрашивания. После добавления нескольких капель C_2H_5OH р-р упаривают, растворяют в 20 *мл* воды, фильтруют, пропускают через амберлит IR-120 (H+), фильтрат и промывные воды нейтрализуют 2 н. NaOH, подвергают хроматографии на бумаге в системе *н*-$C_3H_7OH — NH_4OH — H_2O$ (6 : 3 : 1). Дибензилпирофосфаты дают с высоким выходом свободные пирофосфаты; из трибензилпирофосфатов образуется 58,7% пирофосфата и 22,2 ортофосфата; тетрабензилпирофосфаты дают 76,2% ортофосфата и 9,7 пирофосфата; дибензиловый эфир аденозин-5′-фосфорной к-ты дебензилируется до свободной к-ты. Часть IX см. РЖХим, 1955, 46047. З. Шабарова

54541. **Диметилфосфат холина и его ацетильное производное. Азар, Шемоль, Шабрие, Карайон-Жанти** (Sur le diméthylphosphate de choline et son dérivé acétylé. Hazard René, Cheymol Jean Chabrier Pierre, Carayon-Gentil Abigaël), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 11, 1566—1568 (франц.)

Диметилфосфат холина $(CH_3)_2PO_4N(CH_3)_3CH_2CH_2OH$ (**I**) образуется из $(CH_3)_3PO_4$ и диметиламиноэтанола в эфире (выход 85%), также в спирте, при ~ 20°, при кипячении или нагревании (5 час., 140°). Из **I** нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ получают ацетилпроизводное (**II**). Оба в-ва гигроскопичны. **I** менее токсичен чем **II** в 3 раза и чем бромид холина (**III**) — в 2 раза; **II** в 3 раза менее токсичен, чем хлорид ацетилхолина (**IV**). При действии на изолированный *rectus abdominis* лягушки **I** менее активен, чем **II** (в 2500 раз) и **III** (в 5 раз). Действие на изолированную кишку морской свинки у **I** слабее чем у **II** в 2000 раз и чем у **III** — в 2,5 раза, действие **II** в 1,5 раза слабее, чем **IV**. Приведены также данные изменения для артериального давления хлорализованной собаки. А. Лютенберг

54542. **Химический синтез и свойства бутириладенилата. Толберт, Хьюннекенс** (Chemical synthesis and properties of butyryl adenylate. Talbert Preston T., Huennekens F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4671—4675 (англ.)

Бутириладенилат (**I**) синтезирован конденсацией масляной к-ты и аденозин-5′-фосфата в пиридине (0°) в присутствии дициклогексилкарбодиимида, с последующим разделением на колонке с целлюлозой, затем бумажной хроматографией, выход 50—75%, УФ-спектр **I** имеет максимум при 259 *мμ*, **I** медленно разлагается даже на холоду. Высказано предположение, что **I** является промежуточным продуктом в ферментативном синтезе бутирилкоэнзима А. Исследованы и обсуждены поведение и свойства **I**. Я. Нехлин

54543. **Получение спермидина и моноацетилспермидина. Джексон** (The preparation of spermidine and monoacetylspermidine. Jackson Ernest L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1374—1375 (англ.)

Гидрирование γ-фталимидобутиронитрила (**I**) с PtO_2 в $(CH_3CO)_2O$ (25°, 4,5 часа) приводит к N′-ацетил-N^4-фталоилбутандиамину-1,4, выход 46%, т. пл. 149—150° (из бзл.), из которого кипячением (1 час) с 85%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ в абс. спирте получают хлоргидрат моноацетилпутресцина (**II**), выход 72%, т. пл. 140—141° (испр.; из абс. сп.). К смеси 2 *г* **II**, 11 *мл* абс. спирта, 6,1 *мл* 1,962 н. NaOH и 0,64 *г* $CH_2{=}CHCN$ (**III**) через 16 час. (20°) добавляют 6 *мл* абс. спирта, кипятят 1 час, выделяют хлоргидрат N′-(2-цианэтил)-N^4-ацетилбутандиамина-1,4, выход 70%, т. пл. 143—144° (из абс. сп.); гидрированием 0,5 *г* его в абс. спирте, насыщ. NH_3 со скелетным Ni (45 мин., 116—122°, 170 *ат*), получают дихлоргидрат моноацетилспермидина, выход 54%, т. пл. 200—202° (из абс. сп.). Кипячением последнего с 37%-ной HCl (4 часа) получают трихлоргидрат спермидина (**IV**), выход 85%, т. пл. 256—258° (испр.; из сп.); пикрат, т. пл. 213—214° (испр.). Общий выход **IV** 32% (считая на **III**) и 11% (на **I**). Я. Нехлин

54544. **Метилредуктиновая кислота сердечного яда. Хессе, Хертель** (Herzgift-Methylreduktinsäure. Hesse G., Hertel H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 1—2, 61 (нем.)

При пиролизе калотропина и калактина (ядов млечного сока *Calotropis procera*) (G. Hesse, и др., Liebigs Ann. Chem., 1950, **566**, 130) получены 2 летучих в-ва $C_6H_8O_3$ (**I** и **II**) : **I**, выход 50%, кристаллич., $[\alpha]D \sim +140°$, имеет свойства α-кетола, легко окисляется; **II**, выход 35%, масло, кристаллизуется при затравке р-ра в C_6H_6 синтетич. метилредуктиновой к-той (**III**); идентично с **III**. **I** в щел. среде легко переходит в **II**. При омылении 1-метил-4-хлорциклопентандиона-2,3, на холоду получают изомер **I** и **II** (РЖХим, 1956, 13044), который не является редуктоном и не восстанавливает, но действием горячих к-т, щелочей и при пиролизе переходит в **III**. Л. Май

54545. **Синтетическое горчичное масло. I. Зависимость между содержанием горчичного масла и показателями преломления. Инагаки, Хисада, Огава, Норо, Осука** (合成揮發芥子油について. 第1報. 揮發芥子油の含量と屈折率の關係. 稲垣勲, 久田末雄, 小川宗治, 野呂征男, 大須賀敏明), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1954, № 2, 35—36 (японск.)

Изучалась зависимость между чистотой горчичного масла и величиной *n*. Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 16, 11611. Hiroshi Kitaoka

54546. **Продукты присоединения мочевины к жирным кислотам. II. Разделение жирных кислот касторового масла. Мехта, Рао, Рао, Чудгар. III. Разделение жирных кислот далды. Мехта, Рао, Рао, Рао. IV. Разделение полиэтиленовых жирных кислот масла печени акулы. Мехта, Рао, Прабху, Сихота. V. Жирные кислоты горчичного масла. Мехта, Рао, Абхьянкар. VI. Жирные кислоты кокосового масла. Мехта, Кокатнур** (Urea adducts of fatty acids. II. Separation of castor-oil fatty acids. Mehta T. N., Rao C. V. N., Rao B. Y., Chungar N. M. III. Fractionation of Dalda fatty acids. Mehta T. N., Rao C. V. N., Rao B. Y., Rao K. S. IV. Seyregation of polyethenoid

fatty acids of shark-liver oil. Mehta T. N., Rao B. Y., Prabhu G. S., Sihota G. S. V. Component fatty acids of mustard oil. Mehta T. N., Rao B. Y., Abhyankar S. M. VI. Component fatty acids of coconut oil. Mehta T. N., Kokatnur M. G.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1954, **17**, № 1, 23—29, 177—181, 182—186; 1955, **18**, № 1, 1—8; № 3, 158—163 (англ.)

II. Жирные к-ты касторового масла разделялись через продукты присоединения к ним мочевины (I). Рицинолеиновая к-та (II) образует продукт присоединения в присутствии катализатора (CH_3OH) и была выделена 91—95%-ной чистоты; получение чистой II оказалось невозможным, так как разделение не было вполне четким.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4306. Ned. E. Jaffa

III. Жирные к-ты далды (кол-во 66, число нейтр-ции 196,6) были разделены I в спирте, постепенным прибавлением I и уменьшением кол-ва спирта. В обоих случаях выход продукта присоединения падает при прибавлении каждой следующей порции I. Результаты сравнивались с полученными по методу разделения при помощи Pb-солей и методу низкотемпературной кристаллизации. Величины всех фракций сведены в таблицы.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14347. Ned. E. Jaffa

IV. Смесь жирных к-т и их эфиров, приготовленных из масла печени акулы, разделялась постепенным прибавлением р-ра I в спирте. Каждая последующая порция продукта присоединения была меньше предыдущей, более ненасыщена и средняя длина цепи была больше. Даны таблицы величин 6 фракций к-т и 8 фракций эфиров.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14348. Ned. E. Jaffa

V. Разделение жирных к-т горчичного масла (ГМ) достигалось либо постепенным добавлением I к р-ру к-т в CH_3OH или спирте, либо (что лучше) — ступенчатым испарением р-рителя из такой смеси; выпадающие в обоих случаях аддукты переменного состава при обработке горячей водой распадаются на компоненты. Этим путем в к-тах ГМ найдено (с расчетом в %) насыщ. к-т 2,92, эруковой (III) 46,28, олеиновой 22,28, линолевой 19,16, линоленовой 1,00. III выделена с выходом 43%, чистота 93%.

VI. Метод получения аддуктов с I (см. часть V) применен для разделения смеси метиловых эфиров к-т кокосового масла; полученные данные о соотношении различных к-т в масле сопоставлены с данными других авторов. Метод не позволяет разделить олеиновую к-ту и низшие насыщ. к-ты (до C_{16}). В комбинации с фракционной перегонкой смеси к-т или их эфиров, метод может заменить способ разделения к-т через Pb-соли по Хилдичу. Часть I см. J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1952, **15**, 97—110. Б. Токарев

54547. Химия растительных таннинов. XIV. Австралийская акация. Патнам (The chemistry of vegetable tannins. XIV wattle. Putnam Robert C.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1956, **51**, № 4, 169—174 (англ.)

Обобщение результатов работ автора по исследованию таннина (I) австралийской акации. Он был очищен, имел состав $C_{30}H_{26}O_{12} \cdot 0{,}5\ H_2O$ и, по-видимому, являлся смесью стереоизомеров флавопинаколевого типа с одинаковой подвижностью при ионофорезе на бумаге ($17 \cdot 10^{-5}$ *см в*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ при pH 10). Получены гептаметил-I и додекаацетат I, превращенный щел. гидролизом в триацетат I. Допускается возможность двойной ф-лы I, чему не противоречат определения молярного объема и молярной рефракции. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 43374. У. Хургин

54548. Синтез ацетатов 3-галлоилкатехина. Фрейденберг, Рейн, Портер (Synthese des 3-Galloyl-catechinacetats. Freudenberg Karl, Rein Hans G., Porter Jean), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1—3, 177—182 (нем.)

Описан синтез гептаацетил-3-галлоил-(I), 5,7,3′,4′-тетраацетил-3-бензоил-(II), 5,7,3′,4′-тетрамезил-(III), пентамезил-(IV), пентатозил-(V) и пентабензилсульфонил-(VI)-*d*-катехинов. I получен этерификацией *d*-катехина (VII) хлорангидридом (VIII) трибензилгалловой к-ты (IX) в аморфный пента-(трибензилгаллоил)-*d*-катехин (X), гидролизованный нагреванием с метанольным р-ром CH_3COOK в метиловый эфир IX (IXa) и 3-(трибензилгаллоид)-*d*-катехин (XI), 5,7,3′,4′-тетраацетат которого (XII) дебензилирован в присутствии Pd в тетраацетил-3-галлоил-*d*-катехин (XIII), ацетилированный в I. II синтезирован частичным гидролизом пентабензоил-*d*-катехина (XIV) в 3-бензоил-*d*-катехин (XV) и ацетилированием XV $(CH_3CO)_2O$ в пиридине; III — этерификацией 3-моноацетил-*d*-катехина (XVI) CH_3SO_2Cl в 5,7,3′,4′-тетрамезил-3-моноацетил-*d*-катехин (XVII), превращенный нагреванием с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в III; IV-VI — этерификацией VII CH_3SO_2Cl, *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$ или $C_6H_5SO_2Cl$. 1,56 *г* VII и 25 *г* VIII в 0,1 *л* пиридина нагревают 7 дней при 60—70, приливают 1,5 *мл* воды, через 24 часа смесь выливают в ледяную воду, продукт растворяют в 0,3 *л* $CHCl_3$, концентрируют до 40 *мл*, хроматографируют на Al_2O_3 и получают X, выход 60%. 12 *г* X, 0,5 *г* дитионита Na и 60 *г* CH_3COOK в 1,4 *л* CH_3OH кипятят 4—4,5 часа в атмосфере N_2, отгоняют CH_3OH, остаток смешивают с 40 *мл* воды, продукт извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, продукт растворяют в 90 *мл* горячего CH_3OH, отделяют при 0° IXa, выход 5—8 *г*, т. пл. 89°, и получают XI, выход 40%. 1,4 *г* XI, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* пиридина нагревают 12 час. при 40° и получают XII, выход 3—4%, т. пл. 138—140°, $[\alpha]^{20}D$ +53° (*c* 1; хлф.). 0,4 *г* XII в 30 *мл* CH_3COOH дебензилируют над Pd (из 0,17 *г* $PdCl_2$), отгоняют р-рители и получают XIII, выход 90%, который ацетилируют аналогично XI в I, выход 38%, т. пл. 150—152°, $[\alpha]^{20}D$ +79°, (*c* 1; бзл.). 40 *г* XIV и 14 *г* CH_3COOK в 0,3 *л* спирта кипятят 7 дней в атмосфере N_2, р-р упаривают досуха, продукт извлекают эфиром, освобождают от C_6H_5COOH, ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (24 часа, 37°) и получают II, выход 56%, т. пл. 143—144° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +69,4 (*c* 0,6; хлф.). К р-ру 4,5 *г* XVI в 80 *мл* пиридина постепенно при —16° добавляют 8,5 *мл* CH_3SO_2Cl, размешивают 30 мин. при —16°, оставляют на 3 дня в холодильнике, выливают в ледяную воду и отделяют XVII, выход 86%, т. пл. 177—178° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +16,3 (*c* 3,7; ацетон). 5 *г* XVII, 28 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 225 *мл* спирта кипятят 3 часа, р-р концентрируют до 50 *мл*, разбавляют водой и отделяют III, выход 87%, т. пл. 151—152° (из водн. ацетона) $[\alpha]^{20}D$ +6,6 (*c* 4,4; ацетон). Из 2,9 *г* VII в 60 *мл* пиридина и 7,6 *мл* CH_3SO_2Cl получают (см. получение XVII) IV, выход 72%, т. пл. 205—207 (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +21,6 (*c* 2,5; ацетон). Аналогично получают VI, выход 69%, т. пл. 176 (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +7,8 (*c* 0,5; ацетон) и (при 0°, затем 48 час. при 20°) V, выход 75%, т. пл. 125—126° (из этилацетата + сп.), $[\alpha]^{25}D$ +31,9 (*c* 2,1; ацетон). Д. Витковский

54549. Гидразид пурпурогаллинкарбоновой кислоты. Нономура, Мацумото (プルプロガリンカルボン酸ヒドラジドに就いて. 野々村進, 松本昌太郎), 薬學雑誌), Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 105—106 (японск.; рез. англ.)

5 *г* пурпурогаллинкарбоновой к-ты (5-оксо-2,3,4,6-тетраокси-5H-циклогептабензол-8-карбоновая к-та) (I) в 30 *мл* C_2H_5OH и 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 30 мин. на водяной бане, C_2H_5OH удаляют, остаток экстрагируют ацетоном и фильтруют с С. Получают 1,5 *г* C_2H_5-эфира I (II), темно-красные иглы, т. пл. 253°;

1 г II и 5 мл 60%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ (нагревают 10 мин. 100°, фильтруют, промывают водой) дают 0,5 г гидразида пурпурогаллинкарбоновой к-ты, оранжево-красные иглы, т. пл. 275° [из $(CH_3)_2CO$]. Эти три соединения обладают эффективным действием против роста *Staphylococcus aureus* Terashima и *Escherichia coli communior* в разведении 1 : 10 000 и *Aoyama B. Mycobacterium tuberculosis* в разведении 1 : 100 000.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 928. K. Kitsuta

54550. **Химическое исследование индийских лишайников. Часть XX. Новый синтез телосхистина. Нилакантан, Сешадри, Субраманьян** (Chemical investigation of Indian lichens. Part XX. A new synthesis of teloschistin. Neelakantan S., Seshadri T. R., Subramanian Sankara), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 1, 42—45 (англ.)

Диацетат фисциона (0,2 г) в 100 мл CCl_4 бромируют 0,1 г N-бромсукцинимида с 0,02 г перекиси бензоила (24 часа, 100°); неочищ. Br-производное (0,15 г) в 5 мл $(CH_3CO)_2O$ нагревают с 0,5 г CH_3COOAg (6 час., 150—160°), выделяют триацетат телосхистина (I), выход 0,1 г, т. пл. 192—193° (из этилацетата). После гидролиза 0,1 г I 50 мл CH_3OH + 1,5 мл конц. H_2SO_4 (45 мин., 100°) получают телосхистин (II), выход 0,05 г, т. пл. 245—247° (из C_6H_6), идентичен с природным II, очищ. переводом через I. Метилированием 0,25 г диметилового эфира II (CH_3J + Ag_2O, кипячение 10 час.) получен триметиловый эфир II, выход 0,2 г, т. пл. 185—186° (из этилацетата). Из 0,2 г II, 1,5 мл C_6H_5COCl и 2 мл пиридина (1 час, 100°) получают трибензоат II (0,2 г), т. пл. 230—231° (из этилацетата). Часть XIX см. РЖХим, 1956, 65116. А. Лютенберг

54551. **Природные производные фурана. II. Строение эводона. Берч, Риккардс** (Natural derivatives of furan. II. The structure of evodone. Birch A. J., Rickards R. W.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 2, 241—243 (англ.)

Гидролизом продукта гидрирования диметилового эфира орсина (I) синтезирован 5-метилциклогександион-1,3 (II), превращенный нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в 2-ацетил-5-метилциклогександион-1,3 (III), полученный ранее (см. Van Hulssen, Chem. Abstrs, 1942, **36**, № 16, 4970) озонированием эводона (IV); этот синтез в совокупности с литературными данными позволяет приписать IV строение 3,6-диметил-4-кетобензофурана. К 7,4 г I в 20 мл спирта и 0,1 л жидкого NH_3 постепенно добавляют 5 г Na, приливают 75 мл воды, извлекают эфиром, нагревают (10 мин., 100°) с 5 мл 1 н. HCl и получают II, выход 4,4 г, т. пл. 127—128° (из воды). Смесь 2 г II, 3 г CH_3COONa и $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, приливают воду и извлекают эфиром III, выход 0,9 г, т. пл. 42,5—44° (из водн. сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 2183. Д. Витковский

54552. **Вещества древесины** *Juniperus communis* L. **Бреденберг, Грипенберг** (Constituents of the wood of *Juniperus communis* L. Bredenberg Johan B-Son, Gripenberg Jarl), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 10, 1511—1514 (англ.)

Из нелетучей с паром части (1,8% от веса древесины) нейтр. фракции экстракта древесины *J. communis* L. (см. РЖХимБх, 1956, 21180), после гидролиза водно-спирт. р-ром KOH и хроматографии на Al_2O_3 выделены: сугиол, β-ситостерин, желтый фенол «ксантоперол», $C_{20}H_{26}O_3$ (I), т. разл. 255—270° (из бзл.); $[\alpha]^{20}D$ +132,5° (с 1,2; сп.) и, по-видимому, смесь феррутинола с его дигидропроизводным. I, вероятно, является артефактом, образует ацетат (II), т. пл. 157,5—158,5° (из водн. сп.) и содержит группировку *n*-HOC_6H_4CO-COC<. Приведены кривые УФ-спектров I (в спирте и в растворе Na_2CO_3) и II, и данные ИК-спектра I. А. Лютенберг

54553. **Уточнение строения тангеритина. Голдсуэрти, Робинсон** (A correction respecting the structure of tangeritin. Goldsworthy L. J., Robinson Robert), Chemistry and Industry, 1957, № 2, 47 (англ.)

Тангеритин является не 4′,3,5,6,7-пентаметокси-, а 4′,5,6,7,8-пентаметоксифлавоном (ср. РЖХим, 1956, 78142). Г. Челпанова

54554. **Дегидроангустион. Берч, Эллиотт** (Dehydroangustione. Birch A. J., Elliott Patricia), Chemistry and Industry, 1956, № 6, 124—125 (англ.)

Получен чистый дегидроангустион (I), [α] 0°; имин I, т. пл. 157,5°. Гидролиз I 70%-ной H_2SO_4 приводит к 1,1,3-триметилциклогексен-2-диону-4,6 (II); при кипячении II с $(CH_3CO)_2O$-CH_3COONa снова образуется I. По-видимому, I является 1,1,3-триметил-5-ацетилциклогексен-2-дионом-4,6. Приведены данные УФ-спектров I и ангустиона (ср. РЖХим, 1956, 9965; 25834). Е. Смольянинова

54555. **Кристаллический бетанин. Предварительное сообщение. Вилер, Дрейдинг** (Kristallisiertes Betanin. Vorläufige Mitteilung. Wyler H., Dreiding A. S.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 191—192 (нем.)

Кристаллический бетанин (I) получен электрофорезом на колонке с бумажным порошком (1 м) в смеси пиридин-HCOOH (pH 4,5) при 1200 в. I содержит 6% N. Приведены кривая спектра I и микрофотография кристаллов I (ср. РЖХимБх, 1957, 3898). А. Лютенберг

54556. **Тараксантин и тарахром; наблюдения над стереоизомерными тролликсантинами. Эугстер, Каррер** (Taraxanthin und Tarachrom, sowie Beobachtungen über stereoisomere Trollixanthine. Eugster C. H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 69—79 (нем.)

Из цветов *Impatiens Noli-tangere* L. извлечением C_6H_6 с последующим омылением спирт. р-ром KOH выделен тараксантин $C_{40}H_{56}O_4$ (I), выход 32 мг из 5500 цветков, т. пл. 183,5—184° (испр.; из бзл. + циклогексан). I является моноэпоксидом с 3 OH-группами. В $CHCl_3$, содержащем HCl, I перегруппировывается в фураноидную окись — тарахром (II), т. пл. 162—168° (в вакууме; из CH_3OH). Полученные ранее (см. РЖХим, 1956, 68483) препараты тролликсантина (III) являются, по-видимому, *цис-транс*-изомерами; все они перегруппировываются в одну и ту же фураноидную окись — троллихром, т. пл. 206°. Приведены кривые УФ-спектров I, II, *цис*-III, *транс*-III и виолоксантина (IV) и данные УФ-спектров I, II, *транс*-III, IV и ксантофиллэпоксида. А. Лютенберг

54557. **Выделение бергенина из** *Shorea leprosula.* **Идентичность вакерина и бергенина. Карратерс, Хей, Хейнс** (Isolation of bergenin from *Shorea leprosula:* the identity of vakerin and bergenin. Carruthers W. R., Hay J. Evelyn, Haynes L. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 76—77 (англ.)

Из экстрагированной эфиром древесины *Sh. leprosula* спирт извлекает бергенин (I), выход 0,5%. По-видимому, вакерин (см. РЖХимБх, 1955, 3883) идентичен I. А. Лютенберг

54558. **Строение и синтез фусцина. Бартон, Хендриксон** (The constitution and synthesis of fuscin. Barton D. H. R., Hendrickson J. B.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1028—1034 (англ.)

В дополнение к описанным ранее исследованиям по установлению строения фусцина (I) (см. РЖХим, 1956, 13049, 13050) установлены структурные ф-лы дигидрофусцина (II), фусциновой к-ты (2,2-диметил-5-карбоксиметил-7,8-диоксихромана) $C_{13}H_{16}O_5$ (III), обра-

зующихся при окислении ее ди-О-метилпроизводного (**IV**) $KMnO_4$ «в-ва **I**» $C_{13}H_{14}O_6$ (**V**), «в-ва **II**» $C_{15}H_{16}O_{10}$ (**VI**) и «в-ва **III**» $C_{15}H_{18}O_8$ (**VII**), а также в-в $C_{13}H_{13}O_6Br$ (**VIII**) и $C_{13}H_{13}O_8N$ (**IX**), образующихся из **VII** при бромировании или нитровании. Предложены структурные ф-лы для метилгомофусцина (**X**), являющегося продуктом взаимодействия **I** с CH_2N_2 по двойной связи лактонного цикла, его дигидропроизводного (**XI**),

II $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; **V** $R^1 = H$, $R^2 = COOH$, $R^3 + R^4 = O$; **VII** $R^1 = H$, $R^2 = CH_2COOH$, $R^3 = OH$, $R^4 = COOH$, **VIII** $R^1 = Br$, $R^2 = COOH$, $R^3 + R^4 = O$; **IX** $R^1 = NO_2$, $R^2 = COOH$, $R^3 + R^4 = O$; **XI** $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = H$; **XII** $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = CH_2OH$, $R^4 = H$; **XIII** $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^3 + R^4 = CH_2$; **XVII** $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$

гидрата (**XII**), изометилгомофусцина (**XIII**), продукта озонолиза **I** $C_{14}H_{16}O_6$ (**XIV**) и получаемого из него нагреванием желтого в-ва $C_{14}H_{14}O_5$ (**XV**). Отсутствие оптич. активности у **I** авторы объясняют легкостью рацемизации; «2,4-динитрофенилгидразон **II**» считают имеющим строение 2,4-динитрофенилгидразида (**XVI**), в котором О-атом лактонного кольца замещен N-атомом. Для **II** описаны два изомерных диметиловых эфира (**XVII**); один из них (т. пл. 238—242°), вероятно, является димером, образующимся в результате дегидрирования **XVII** присутствующим **I**. Правильность предлагаемых ф-л доказана синтезом **I** через **XVII** [получение **XVII** см. РЖХим, 1956, 13050, там же см. ф-лы промежуточного из получаемых кетокислот (**XVIII**) и (**XIX**), в ссылке соответственно ф-лы **II** и **IV**]. Из **XVII**, т. пл. 98°, нагреванием с HJ (к-той) в CH_3COOH (5,5 мин., 135—140°) получен **II**, а окислением щел. р-ра **II** воздухом — **I**. При кипячении (13 час., атмосфера N_2) **II** с 2 н. NaOH образуется **III**. Метилированием **II** посредством $(CH_3)_2SO_4$ в 2 н. NaOH (атмосфера N_2) получен **XVII**. Приведены данные УФ-спектров **I, II, IV, XVII, XVIII** и **XIX** и ИК-спектров **I, II, IV, VI, X, XIII, XV, XVI** и **XVIII**. Н. Соломоник

См. также: Стероиды 55704—55708. Соли пенициллина 55710. Алкалоиды 54402, 55696. Успехи химии белков (обзор) 17406Бх. Действие радиации на белки 17405Бх. Кислотный гидролиз белков 17397Бх. α-казеин 17378Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

54559. Конференция Химического общества ГДР (октябрь 1956 г.). Роговин З. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 1, 123—124

Конференция посвящена новым достижениям в области теории и практики высокомолекулярных соединений. Кратко изложено содержание основных докладов о синтезе полипептидов, высокомолекулярных координационных соединениях, строении кремнийорганич. полимеров, о макромолекулах с реакционноспособными группами и др. Ю. Липатов

54560. Функции радиального распределения некоторых структур для полипептидной цепи. Донохью (Radial distribution functions of some structure of the polypeptide chain. Donohue Jerry), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1954, **40**, № 6, 377—381 (англ.)

Вычислены кривые радиального распределения для $3 \cdot 0_{10}$, $3 \cdot 6_{13}$ и $4 \cdot 3_{16}$ спиралей полипептидной цепи. Определены положения и высоты некоторых пиков. Показано влияние переменной т-ры на кривую радиального распределения для $3 \cdot 6_{13}$ спирали. Вычисления выполнены для углеродных 2(β)-положений.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14285. Leopold May

54561. Исследование структуры белков. Сообщение I. Триазины как модельные тела для «пептенол»-эффекта. Шауэнштейн, Перко (Untersuchungen über die Proteinstruktur. I. Mitteilung. Die Triazine als Modellkörper für den «Peptenol»-Effekt. Schauenstein E., Perko G.), Z. Elektrochem., 1953, **57**, № 10, 927—934 (нем.)

Исследованы УФ-спектры поглощения диоксо-1,2,4-триазинов с боковыми цепями $HO—C_6H_5—CH_2—$, $C_6H_5—CH_2—$ и $CH_3—$. Для всех трех в-в характерно типичное, зависящее от pH поглощение. При pH 1 поглощение наблюдается в области ν' 4000 (ν' — волновое число) с максимумом при ν' 4500 и $\lg \varepsilon > 3$ (ε — коэф. экстинкции). При pH 13 обнаруживается смещение в сторону бо́льших длин волн (ν' 3700—3800) с отчетливым максимумом при ν' 4000. Это типичное для триазина поглощение совпадает для первых двух названных производных с собственными спектральными линиями 1-триазина и соответственно фенилаланина и поэтому приписывается группе CO—NH — кольца триазена. Так как этой группе обычно соответствует поглощение в более коротковолновой части спектра, не зависящее от pH, принимается, что наблюдаемый эффект обусловлен особой поляризуемостью, а в предельном случае энолизуемостью CO—NH — группы. Триазеновые связи при pH 13 преобразуются таким образом, в форму —C(O⁻)=N— с практически 100%-ным содержанием двойных связей. Эта форма оказывается нестабильной в щелочи и приводит в течение нескольких минут к разрушению пептидных групп. Практически идентичные спектры дикетопиперазинов, как и многих других белковых тел, позволяют предположить, что во всех этих случаях наблюдается поляризация или энолизация пептидных групп.

Резюме авторов

54562. Инфракрасный спектр и структура коллагена. Баджер, Пуллин (The infrared spectrum and structure of collagen. Badger Richard M., Pullin A. D. E.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 6, 1142 (англ.)

Измерены спектры поглощения коллагена из сухожилия хвоста кенгуру в поляризованном ИК-свете в диапазонах 1300—1700 и 2500—3700 *см*$^{-1}$. Показано, что направление изменения момента вал. кол. N—H не вполне параллельно связи N—H, а наклонено на 8° в направлении проекции пептидной связи C—N. Направление изменения момента амидного колебания I (терминологию см. Randall и др. Infrared determination of organic structures. New York, 1949) параллельно не связи C=O, а направлению O—N. Активность амидного колебания II (полоса 1540 *см*$^{-1}$), очевидно, обусловлена в основном связью N—H, хотя частота определяется группой O=C—N. В этом случае следует ожидать, что основное колебание поляризовано почти

перпендикулярно связи N—H, а первый обертон — почти параллельно ей. Эту точку зрения подтверждают наблюдения поляризации полосы 3080 *см*$^{-1}$, обнаруживаемой в пептидах и N-замещ. и принимаемой за обертон амидного колебания II. С. Френкель

54563. Спектральные исследования в инфракрасной области полиметилена и продуктов его превращения в трехмерный полимер. Дринберг А. Я., Демченко Н. С., Сеткина О. Н., Гопштейн Н. М., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 1, 120—124

При помощи ИК-спектров поглощения было установлено, что при окислении полиметилена основное значение в образовании трехмерного полимера имеют кислородные мостики типа простых эфиров. В спектре поглощения трехмерного полимера появляются полосы поглощения в области 1700—1740 *см*$^{-1}$, связанные с образованием кетонных групп, которые, по-видимому, являются побочными продуктами окисления и не играют существенной роли в образовании трехмерного полимера. Две сильные полосы поглощения у 1175—1200 *см*$^{-1}$ соответствуют полосам поглощения 1100 и 1142 *см*$^{-1}$ окиси этилена, тогда как в сложных эфирах у 1100—1250 *см*$^{-1}$ наблюдаются 4—5 сильных полос поглощения, что подтверждает связь отдельных полиметиленовых цепей кислородными мостиками. Это подтверждается химически путем разрушения эфирных связей при обработке трехмерного полиметилена смесью йодистоводородной к-ты и красного фосфора при т-ре 150° в течение 48 час., после чего полиметилен приобретал свойства исходного (до окисления) полимера. Е. Покровский

54564. Фазовое равновесие в тройной системе, состоящей из полимера и двух полярных растворителей. Ньюман, Кригбаум (Phase equilibria in ternary systems involving a polymer and two polar solvents. Newman S., Krigbaum W. R.), J. Polymer Sci., 1955, **18**, № 87, 107—121 (англ.; рез. франц., нем.)

Теория фазового равновесия для неполярной тройной системы (РЖХим, 1955, 48681) обобщается для системы, состоящей из полимера и двух полярных р-рителей, которые могут ассоциировать. Отклонение от идеального поведения проявляется в изменении параметра свободной энергии системы χ, который, в отличие от неполярной системы, зависит от конц-ии полимера, и, кроме того, $\chi_{12} \neq V_1\chi_{21}/V_2$, где V_1 и V_2 — мол. объемы р-рителей. Выведенное ур-ние для хим. потенциала дает теоретич. описание фазового равновесия в полярной тройной системе, если имеется достаточная информация о бинарной системе полярных жидкостей. Эксперим. данные, полученные из анализа фазового состава двух тройных систем: нитроцеллюлоза — этанол — вода и нитроцеллюлоза — диэтиленгликоль — вода, хорошо согласуются с теоретич. результатами. С. Котляр

54565. Расслоение растворов высокополимеров. Херманс (Ontmenging in oplossingen van polymeren. Hermans J. J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 23, 424—427 (гол.)

Термодинамическая теория.

54566. Разделение растворов полиэлектролитов на фазы. Михаэли, Овербек, Ворн (Phase separation of polyelectrolyte solutions. Michaeli I., Overbeek J. Th. G., Voorn M. J.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 443—450 (англ.; рез. нем., франц.)

Обсужден вопрос о разделении р-ров полиэлектролитов (ПЭ) на 2 жидкие фазы на основе общих термодинамич. условий равновесия двух фаз. Рассмотрены 2 модели р-ров ПЭ. Принимается, что свободная энергия каждой фазы является суммой энтропии смешения и электрич. свободной энергии; обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействием пренебрегают. Получено ур-ние для условий равновесия фаз в виде: $(\partial\Delta\overline{G}_s/\partial\varphi_i) = -(\partial\Delta\overline{G}_e/\partial\varphi_i)$, где $\overline{G}_s$ и $\overline{G}_e$ — энтропия смешения и свободная электростатич. энергия в расчете на единицу объема, φ_i — объемная доля i-го компонента; $\Delta\overline{G} = \overline{G}_{II} - \overline{G}_I$; индексы относятся к I и II фазам. Энтропийный член обычно > 0, что препятствует разделению на фазы. Энергетич. член обычно < 0. Последнее следует из рассмотрения моделей р-ров, в одной из которых принимается, что молекулы ПЭ являются жесткими цилиндрич. стержнями, несущими заряды, и окруженными противоионами в отсутствие других электролитов; во 2-й модели принимается, что р-р содержит 2 типа макроионов противоположного знака; макроионы являются гибкими клубками с одновалентными зарядами. Ур-ние условий равновесия фаз получается, если в выражение для энергетич. члена подставить в 1-м случае ур-ние Дебая — Хюккеля для электростатич. свободной энергии, а во 2-м случае — ур-ние Лифсона — Качальского. В обоих случаях при уменьшении электрич. свободной энергии может иметь место разделение на фазы, если энергетич. член по абс. величине больше энтропийного. Рассмотрено влияние на разделение на фазы конц-ии, диэлектрич. константы среды, плотности зарядов и содержания солей. Ю. Липатов

54567. Простая теория термодинамических свойств растворов полиэлектролитов. Осава (A simple theory of thermodynamic properties of polyelectrolyte solutions. Oosawa Fumio), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 103, 421—430 (англ.; рез. нем., франц.)

Проведено вычисление коэфф. активности j противоионов (ПИ) и осмотич. коэф. g в р-рах полиэлектролитов (ПЭ), не содержащих солей. Автор исходит из положения, что ПИ в р-ре притягиваются молекулами ПЭ и часть их прочно связывается в объеме, занимаемом молекулой. Для такого случая применяется ур-ние хим. равновесия между связанными и свободными ПИ. Из конц-ии свободных ПИ можно определить величины j и g. Вычисления проведены для случая сферич. макромолекул и макромолекул, имеющих в р-ре форму цилиндра. Расчет показывает, что вид зависимости g от Φ (Φ — кажущаяся объемная конц-ия ПЭ в р-ре, $\Phi = Nv/V$, V — общий объем, v — кажущийся объем молекулы и N — их число) определяется формой макромолекулы в р-ре; это объясняет различный вид зависимости, полученный в работах многих авторов. Применяя полученные ур-ния для случая наличия в р-ре ПИ различной валентности, автор вычислил для них значения j и g в функции конц-ии и показал, что все ионы большей валентности прочно связываются в объеме макромолекулы кулоновскими силами при условии, что плотность ионизованных групп макромолекул превышает определенный предел. Проведено также вычисление давления набухания в гелях ПЭ и показано, что оно в значительной мере определяется осмотич. силами ПИ связанных цепями. Ю. Липатов

54568. Аномальное поведение парциального молярного объема поливинилового спирта в разбавленном водном растворе. Наканиси, Курата (ポリビニルアルコールの水溶液中における部分分子容の異常性. 中西浩一郎, 倉田道夫), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 101, 105—114 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что зависимость мол. объема поливинилового спирта в разб. водн. р-ре от конц-ии р-ра проходит через минимум при конц-ии 0,7 *г/л* (как и в случае низкомолекулярных спиртов). Из резюме авторов

54569. Полиметилметакрилат, исследование рассеяния света в идеальном растворителе. Чинаи, Бондьюрант (Polymethyl methacrylate, light scattering study in an ideal solvent. Chinai Su-

resh N., Bondurant Charles W., Jr), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 102, 555—558 (англ.)

Исследовано рассеяние света и вязкость р-ров 7 фракций полиметилметакрилата (I) в смеси метилэтилкетона с изопропанолом (50 : 50 по весу) при 25 ± 1°, в которой второй вириальный коэф. очень близок к нулю (идеальный р-ритель). Характеристич. вязкость [η] связана со среднечисленным. мол. весом M_w (определенным по светорассеянию) соотношением $[\eta] = 5{,}92 \cdot 10^{-4}\ M_w^{1/2}$. Среднее квадратичное расстояние между концами цепи, определенное из светорассеяния, также пропорционально $M_w^{1/2}$ и в среднем в 2,24 раза больше теоретич. значения для цепи со свободным вращением и тетраэдрич. валентными углами. Среднее значение константы Флори Ф равно $1{,}90 \cdot 10^{21}$. Сопоставление данных по размерам молекул и [η] I с соответствующими данными для полиэтил- и поли-*н*-бутил-метакрилата приводит авторов к выводу, что степень вытянутости цепей убывает в этом ряду с увеличением длины боковой группы. О. Птицын

54570. **Исследование рассеяния света и вязкости поли-4-винилпиридина. Бойс, Штраусс** (Light scattering and viscosity studies on poly-4-vinylpyridine. Boyes Allan G., Strauss Ulrich P.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 102, 463—476 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовано (при 25°) рассеяние света и вязкость р-ров 7 фракционированных и 3 нефракционированных образцов поли-4-винилпиридина (I) в метиловом спирте, 92,01%-ном этиловом спирте, изопропиловом спирте и смесях бутанола с изопропиловым спиртом в соотношениях (по весу) 85 : 15 и 86 : 14. В разных р-рителях найдена связь характеристич. вязкости [η] и средневесового мол. веса *M* (определенного по светорассеянию). Средние квадратичные расстояния *R* между концами цепей, определенные из светорассеяния (по методу асимметрии) и из [η] довольно хорошо согласуются между собой. $([\eta]^2/M)^{1/3}$ приблизительно линейно зависит от $M/[\eta]$ в соответствии с теорией (Flory P. J., Fox T. G., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1904, 1909, 1915). Из вычисленных значений величины *K* указанной теории следует, что R_0 — среднеквадратичное расстояние — в идеальном р-рителе в 2,43 больше теоретич. значения R_0, вычисленного в предположении о свободном вращении вокруг всех единичных связей цепи. Близость этой величины к соответствующей величине в полистироле подтверждает, по мнению авторов, гипотезу Флори о том, что R_0 — определяется стерич. препятствиями к внутреннему вращению, а не полярностью цепи. Исследован также температурный коэф. растворимости I в смесях *трет*-бутилового спирта с бензолом, который оказался отрицательным, что указывает на отрицательную энтальпию и энтропию растворения. Это означает, что в р-ре I в спиртах образуются водородные связи между пиридиновыми группами I и гидроксильными группами р-рителя. О. Птицын

54571. **Растворы высокополимеров. Часть 6. Осмотическое давление разбавленных растворов полистирола и полиизобутилена. Бон, Хилл, Ваджид. Часть 7. Упругость пара растворов полистирола в ацетоне, хлороформе и пропилацетате. Бон, Ваджид. Часть 8. Упругость пара растворов полиизобутилена в толуоле и циклогексане. Часть 9. Вязкость и размеры цепей полиизобутилена и полистирола в смешанных растворителях. Бон, Пател** (High polymer solutions. Part 6.— The osmotic pressure of dilute solutions of polystyrene and polyisobutene. Bawn C. E. H., Hill E. S., Wajid M. A., Part 7. Vapour pressure of polystyrene solutions in acetone, chloroform and propyl acetate. Bawn C. E. H., Wajid M. A., Part 8.— The polyisobutene in toluene and cyclohexane. Part 9.— Viscosity and chain dimensions of polyisobutene and polystyrene in mixed solvents. Bawn C. E. H., Patel R. D.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 12, 1651—1657; 1658—1664; 1664—1668; 1669—1675 (англ.)

6. Определено осмотич. давление (П) р-ров фракций полистирола в толуоле и метилэтилкетоне и фракций полиизобутилена в толуоле и циклогексане. Показано, что результаты с достаточным приближением могут быть описаны обычным ур-нием $\Pi/c = (RT/M)(1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2)$, где *M* — мол. вес полимера, *c* — его конц-ия, Γ_2 и Γ_3 — 2-й и 3-й вириальные коэф. В согласии с теоретич. расчетами, проведенными для аналогичных систем (Stockmayer, Cassasa, J. Chem. Phys., 1952, 20, 1560), наилучшее приближение к эксперим. данным это ур-ние дает при $\Gamma_3/\Gamma_2^2 = 1/4$. Установлены зависимости между характеристич. вязкостью полиизобутилена [η] и *M* при 25° соответственно в толуоле и циклогексане: $\lg M = 5{,}48 + 1{,}79\ \lg[\eta]$; $\lg M = 4{,}72 + 1{,}39\ \lg[\eta]$. Найдено также, что коэф. *k'* в ур-нии Хаггинса практически не зависит от *M* и равен 0,37.

7. По данным измерения упругости пара р-ров фракций полистирола в ацетоне, пропилацетате и хлороформе при т-рах 25, 50 и 70° определены активности р-ров, а также теплоты и свободные энергии разбавления. Показано, что в случае использования в качестве р-рителей ацетона и хлороформа эксперим. данные не удовлетворяют теоретич. ур-нию для свободной энергии (Huggins, Ann. N. J. Acad. Sci., 1942, 43, 1; Flory, J. Chem. Phys., 1942, 10, 51). Несоответствие объясняется полярностью р-рителей, вследствие чего обычно предполагаемое при теоретич. расчетах беспорядочное смешение полимерных сегментов с молекулами р-рителя уже не имеет места. В подобных случаях наряду с теплотой следует также учитывать и энтропию смешения.

8. Измерена упругость пара р-ров фракций полиизобутилена в толуоле и циклогексане при т-рах 25, 40 и 60° и установлено, что эксперим. данные не согласуются с теоретич. расчетами Хаггинса и Флори, что объясняется, очевидно, необходимостью учета энтропии смешения. Эксперим. значения энтропии смешения сравнивались с теоретич. вычисленными на основании соотношения, полученного для случая атермич. растворения (Miller, Proc. Cambridge Philos. Soc., 1942, 38, 109). Для исследуемых систем при объемных долях полимера > 0,6 получены величины энтропий смешения, хорошо согласующиеся с теоретич. данными.

9. В свете теорий вязкости р-ров полимеров Флори, Фокса и Шульца (Flory, Fox, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1904, 1909, 1915; РЖХим, 1956, 13082) обсуждаются полученные авторами результаты по определению характеристич. вязкости [η] фракций полиизобутилена в смесях циклогексана с метилэтилкетоном и циклогексана с CCl_4, а также фракций полистирола в смесях толуола с гептаном и толуола с метиловым спиртом при различных соотношениях компонентов. В плохом р-рителе [η] возрастает с повышением т-ры, что связано с увеличением размеров клубка вследствие ослабления внутримолекулярного взаимодействия сегментов. М. Мосевицкий

54572. **Определение молекулярных весов поликонденсатов и низкомолекулярных полимеров методом дифференциальной эбулиометрии. Душкова** (Stanovení molekulových vah polykondensátů a nízkomolekulárních polymerů diferenciální ebuliometrií. Dušková Dagmar), Chem. průmysl, 1957, 7, № 2, 102—105 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучались условия для определения мол. весов поликонденсатов и низкомолекулярных полимеров методом дифференциальной эбулиометрии. В качестве р-рителей были использованы толуол, дихлорэтан и CCl_4. Мол. веса исследуемых смол колебались в пределах 300—10 000. Средняя относительная ошибка определения составляла 3—6%. Установлены оптимальные условия для определения мол. весов алкилфенольных новолаков, алкидных смол, ненасыщ. полиэфиров, эпоксидных смол и низкомолекулярного полистирола. Наиболее подходящим р-рителем для алкилфенольных новолаков, алкидных смол и полистирола является толуол, а для ненасыщ. полиэфиров и эпоксидной смолы — дихлорэтан. Резюме автора

54573. **Абсолютное определение молекулярных весов макромолекул из реологических измерений. Эдельман** (Die absolute Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen aus rheologischen Messungen. Edelmann Kurt), Faserforschungund. Textiltechnik, 1954, 5, № 8, 325—327 (нем.)

Для определения мол. веса из реологич. измерений изучены зависимости вязкости р-ра полимера η от т-ры T, конц-ии C и градиента скорости G. Измеряют зависимость η от T для чистого растворителя, зависимость $\eta_{уд}$ от C для р-ров в области малых конц-ий и зависимость G от напряжения сдвига P для р-ров средних конц-ий. Растворитель характеризуют величиной $K = (3RTd\ln\eta/d\ln T)/\mu$, где R — газовая постоянная, μ — кинематич. вязкость; мол. вес рассчитывают по ф-ле $M = KC/G$, где C — эквивалентная конц-ия, соответствующая минимуму (или максимуму) кривой в координатах $\eta_{уд}/C—C$; G — градиент, соответствующий точке перегиба кривой $G—P$. Указаны графич. методы, упрощающие расчеты, и приведены примеры определения M реологич. методом для ряда препаратов нитроцеллюлозы, каучука и полиакрилонитрила. И. С.

54574. **Молекулярный вес бутадиенстирольного сополимера. Цянь Жэнь-юань, Цин Вэнь, Чэн Юн-ши** (丁苯橡膠的分子量•錢人元，秦汶，程鎔時），化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chem. sinica, 1956, 22, № 4,249—258 (кит.; рез. англ.)

Молекулярные веса 9 фракционированных образцов бутадиенстирольного сополимера определены осмометрически в толуоле при 25°. Обсуждены изменения проницаемости во время повторного использования мембраны и возможная ее деформация в процессе определения. Линейная экстраполяция $(\eta/c)^{1/2}$ от C позволяет получить значение $\overline{M}_n$ и A_2. Найдено, что отношение $A_2M_n/[\eta]$ не зависит от M_n Установлено, что в толуоле при 30° $[\eta] = 1{,}25 \cdot 10^{-4}\ M^{0{,}78} dl/g$. Полученные более высокие значения α объясняются тем, что предыдущие исследователи применяли линейную экстраполяцию зависимости η/C от C. Резюме авторов

54575. **Вязкость разбавленных растворов поливинилового спирта. I. Исследование константы k Хаггинса для растворов поливинилового спирта в воде. Мацумото, Имаи** (ポリビニルアルコール稀薄溶液の粘度に關する研究. 第1報. PVA 水溶液粘度のいわゆる Huggins のκ'に關する吟味. 松本昌一，今井清和），高分子化學， Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, 12, № 125,402—409 (японск.)

На основании измерений вязкости поливинилового спирта авторами установлено, что tg наклона (a_2) на начальном участке кривой приведенная вязкость поливинилового спирта — конц-ия всегда постоянен, независимо от условий полимеризации, и выражается эмпирич. ф-лой: $a_2 = 1{,}39\ [\eta]^{2{,}28}$.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 1, 46. Eiichi Wada

54576. **Исследование модифицированного поливинилового спирта. II. Растворимость и набухание пленок из сополимера винилового и изопропенилового спиртов. III. Устойчивость раствора сополимера винилового и аллилового спирта. Такахаси, Сакурада** (變性ポリビニルアルコールに關する研究•第2報•ビニルアルコールとイソプロペニルアルコールの共重合物皮膜の水に對する溶解性，膨潤性•第3報•ビニルアルコールとアリルアルコールの共重合物の水溶液の安定性•高橋儀作，櫻田一郎），高分子化學， Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1956, 13, № 139, 497—502; 502—506 (японск.; рез. англ.)

II. Сополимеры винилового и изопропенилового спирта (I) приготовлены омылением сополимера винилацетата и изопропенилацетата. Отношение начальных конц-ий составляло 98 : 2; 95 : 5; 90 : 10 и 80 : 20. Измерены растворимость и набухание пленок I в воде при 30 и 50°, подогретых предварительно до 100—180°. Свойства пленок I и сополимеров винилового и аллилового спирта сходны между собой. Пленки I лучше растворяются и набухают в воде, чем обычные пленки из поливинилового спирта.

III. Сополимеры винилового и аллилового спирта (II) с содержанием последнего ≃ 1, 3 и 5 мол.% приготовлены омылением сополимеров винилацетата и аллилацетата. Измерена вязкость водн. р-ров, содержащих 5, 10 и 15 *г* I в 100 *см*³ р-ра при 15, 10, 5 и 0°. Р-ры II очень устойчивы и вязкость их увеличивается незначительно по сравнению с р-рами поливинилового спирта. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 44756.

Резюме авторов

54577. **Поведение полимеров в растворах. VIII. Система ацетат целлюлозы — уксусная кислота — вода. Маэда, Каваи, Сайто. IX. Система амилан — уксусная кислота — вода. Маэда, Каваи, Мацуи. X. Старение и желатинизация растворов поливинилового спирта. Маэда, Каваи, Касиваги** (高分子溶液の溶解狀態に關する研究. 第8報. 酢酸纖維素—酢酸系について. 前田弘邦, 河合徹, 齋藤和. 久第9報. アミラン—酢酸系について. 前田弘邦, 河合徹, 三井良平. 第10報. ポリビニルアルコール水溶液の aging およびゲル化について•前田弘邦，河合徹，柏木良治）, 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 12, 204—217 (японск.); 1956, 13, № 133, 193—201 (японск.; рез. англ.)

VIII. С целью изучения поведения высокополимеров в р-рителях, сильно взаимодействующих с растворенным в-вом, измерены растворимость, вязкость и осмотич. давление р-ров ацетата целлюлозы (I) в CH_3COOH, (50—99,5%-ная CH_3COOH в H_2O). Растворимость максимальна в 80%-ной CH_3COOH, что авторы объясняют диссоциацией димера CH_3COOH с образованием комплекса между CH_3COOH и H_2O, имеющего сильное сродство к I. При конц-ии к-ты, равной 60%, характеристич. вязкость [η] заметно уменьшается, что приписывается образованию внутримолекулярных водородных связей в молекулах I.

IX. В чистой воде амилан является сильным полиэлектролитом. Растворимость и [η] максимальны в 80%-ной CH_3COOH. [η] сильно изменяется с т-рой и составом р-рителя. Измерена температурная зависимость растворимости амилана в р-рах CH_3COOH различной крепости.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 2, 807. Eiichi Wada

X. Проведено вискозиметрич. исследование начальной стадии обратимой желатинизации конц. р-ров поливинилового спирта. Измерены кажущиеся точки плавления гелей. В > 8%-ных р-рах кажущаяся вязкость увеличивается во времени. Считая процесс старения бимолекулярной р-цией и принимая во внимание тиксотропный характер р-ров, авторы вывели простое ур-ние, удовлетворительно описывающее изменение вязкости во времени. Между точкой плавления гелей T_m и конц-ией полимера c для р-ров с $c < 25\%$

установлено соотношение: $\ln c = \Delta H/RT_m + \text{const}$. Величина ΔH равна 8,8 *ккал/моль*, что соответствует одной или двум водородным связям. Резюме авторов

54578. **Влияние строения некоторых карбоксиметилполисахаридов на их вязкость. Уинтер, Бекман** (The influence of structure upon the viscous behavior of some carboxymethyl polysaccharides. Winter Stephen S., Beckmann Charles O), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 883—890 (англ.)

Исследована вязкость водн. р-ров некоторых карбоксиметилполисахаридов со степенью замещения 0,152—0,794, полученных обработкой хлоруксусной к-той ряда амилоз, амилопектинов, декстранов и декстринов. Показано, что приведенная вязкость $\eta_{уд}/c$ может быть выражена ур-нием $\eta_{уд}/c = [\eta]\cdot R_m\cdot f(r)\cdot f(c)$, где $[\eta]$ — истинная вязкость нейтрализованного полиэлектролита, R_m — константа, зависящая от степени вытянутости молекул полиэлектролита, $f(r)$ — квадратичная функция числа зарядов макромолекулы, $f(c)$ — функция, зависящая от конц-ии согласно ур-нию Фуосса. Найдено, что $f(r)$ и $f(c)$ одинаковы для всех изученных образцов. Рассчитанные по ур-нию значения $\eta_{уд}/c$ совпадают с экспериментальными в пределах 8,5—11,1% Показано, что в случае линейной амилозы значение R_m больше, чем для разветвленного амилопектина (при равном мол. весе). Исходя из значений R_m декстранов сделан вывод, что эти образцы представляют собой линейные макромолекулы с короткими ответвлениями. Н. Платэ

54579. **Растворимость солей сульфата целлюлозы в воде. Инокава, Торигата, Нодзу** (硫酸セルローズ鹽類の水溶性について. 猪川三郎, 鳥潟博敏, 野津龍三郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 124, 353—355 (японск.)

Измерена растворимость Na, Hg, Mg, Cu, Ca, Ba, Pb Al и Fe солей сульфатов целлюлозы различной степени этерификации (0,14—2,58) в H_2O. Соли тяжелых металлов со степенями этерификации $\sim 0{,}8$ растворимы в H_2O.
Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 1, 702. Eiichi Wada

54580. **Седиментация и диффузия ацетилцеллюлозы в ацетоне. Холмс, Смит** (The sedimentation and diffusion of cellulose acetate in acetone. Holmes F. H., Smith D. I.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 1, 67—79 (англ.)

Измерена константа седиментации в ультрацентрифуге s и коэф. диффузии D для девяти фракций ацетилцеллюлозы (I) с осмотич. мол. 20 000—104 000 в ацетоне при 20°. Определен парц. уд. объем I в ацетоне $V = 0{,}70$ *мл/г* и рассчитана степень полимеризации I $P_{sD}\cdot P_{sD}$ и характеристич. вязкость $[\eta]$ связаны зависимостью $P_{sD}/[\eta] = 1{,}62 \pm 20$; степень полимеризации, найденная из осмотич. измерений — $P_{осм}/[\eta] = 148 \pm 15$. По s и D авторы рассчитали величину параметра α в ур-нии $[\eta] = \text{const}\cdot P^{\alpha}$ и теоретич. значение $[\eta]$, пользуясь ур-ниями теорий Дебая, Куна и Кирквуда. Ни одна из трех теорий не дает экспериментально найденной для α величины (0,97 ± 0,04) и правильных значений $[\eta]$. И. Слоним

54581. **Диэлектрическая дисперсия растворов медных комплексов нитрата целлюлозы. Поли, Тестерман** (Dielectric dispersion in solutions of copper-cellulose nitrate complex. Pauley J. L., Testerman M. K.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 437—453 (англ.; рез. франц., нем.)

Показано, что диэлектрич. дисперсия р-ров нитрата целлюлозы в области частот 100—500 *кгц* носит резонансный характер и возникает из-за образования анизотропных медных комплексов нитрата целлюлозы, степень анизотропии которых зависит от р-рителя. Уменьшение т-ры или добавление осадителя вызывает возрастание плотности полимерных агрегатов, что уменьшает область частот, в которой появляется дисперсия. С. Котляр

54582. **Особенности деформационного поведения студней желатины. Иванова-Чумакова Л. В., Ребиндер П. Н., Крус Г. И.,** Коллоид. ж., 1956, 18, № 6, 682—690 (рез. англ.)

Развитие эластичной деформации (ε_e) во времени (τ) у 5, 7,5 и 15%-ных студней желатины (I) наблюдалось при помощи прибора со сдвигающимися плоскопараллельными пластинками. Несмотря на приспособление, исключающее возможность испарения, I теряет воду вследствие синерезиса, что совместно с изменением механич. свойств в процессе старения и чувствительностью их к т-ре, а также скачкообразным ходом $\varepsilon = f(\tau)$ под действием постоянного напряжения (P) затрудняет выбор условий испытания. Критерием достаточной продолжительности нагрузки принято приблизительно равенство τ развития ε_e под действием P и τ спада ε_e после снятия P. Достижение полного развития ε_e подтверждается постоянством на всем протяжении спада ε_e, выведенного ранее (РЖХим, 1957, 37869), коэф. $K = [\varepsilon_m e_n(\varepsilon_e/\varepsilon_m) + \varepsilon_m - \varepsilon_e]/\tau$, где ε_m — общая деформация. Расчет процесса релаксации P при $\varepsilon = \text{const}$ для 5%-ного I дает косвенное подтверждение того, что $K = aP$, где $a = \text{const}$ является характеристикой I. См. также РЖХим, 1957, 19415. Б. Шахкельдян

54583. **Инфракрасные спектры высокополимеров. I. Экспериментальные методы и общая теория. II. Полиэтилен. Лян, Кримм, Сезерленд. III. Политетрафторэтилен и полихлортрифторэтилен. Лян, Кримм** (Infrared spectra of high polymers. I. Experimental methods and general theory. II. Polyethylene. Liang C. Y., Krimm S., Sutherland G. B. B. M. III. Polytetrafluoroethylene and polychlorotrifluoroethylene. Liang C. Y., Krimm S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 543—548; 549—562; 563—571 (англ.)

I. Обсуждаются эксперим. методы получения ИК-спектров полимеров и теоретич. методы интерпретации этих спектров, использованные авторами при проведенном ими систематич. изучении ИК-спектров 25 полимеров. С помощью теории групп рассмотрены правила отбора для колебательных спектров полимеров, состоящих из бесконечно длинных цепей, которые образуют правильную кристаллич. решетку. Рассмотрено влияние на спектр межмолекулярного взаимодействия, которое приводит к расщеплению некоторых линий и к превращению некоторых колебаний из неактивных в активные из-за понижения симметрии. Появление новых линий при плавлении полимера связано со снятием запретов, существовавших в кристалле, и с появлением новых поворотных изомеров. Для более полного анализа спектра использовался метод нормальных координат. Для отождествления отдельных полос авторы пользовались известными характеристич. частотами, а также изменениями в спектре, обусловленными изотопным эффектом, водородной связью и хим. замещениями. Проведен также расчет скелетных частот на основе предположения, что полимерные молекулы кристаллизуются в виде плоских зигзагообразных цепочек, которые можно рассматривать как одномерные кристаллы, и что в молекуле должно уложиться целое число полуволн.

II. Исследован ИК-спектр ориентированного частично кристаллич. полиэтилена (I) в интервале 70—3200 $см^{-1}$. В области 350 $см^{-1}$ производились измерения дихроизма. Исследованы также спектры кристаллич. парафинов $H_{27}H_{36}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{30}H_{62}$, $C_{36}H_{74}$, $C_{64}H_{130}$ и дейтерированного парафина $C_{100}D_{202}$. Для интерпретации спектра рассмотрены с помощью теории групп правила отбора для изолированной молекулы I, имеющей форму плоского зигзага. Нормальные колебания цепи I

классифицированы, на основе известных нормальных колебаний группы CH_2. На этой основе проведено отнесение частот в наблюдаемом спектре I, обусловленных колебаниями CH_2-групп. При сравнении спектра I со спектрами парафинов проведено также отнесение частот, обусловленных колебаниями CH_3-групп, беспорядочно распределенных в молекуле I.

III. Исследован ИК-спектр ориентированного частично кристаллич. политетрафторэтилена (II) и полихлортрифторэтилена в интервале 70—4000 *см*$^{-1}$. В областях 300 и 4000 *см*$^{-1}$ производились также измерения дихроизма. На основе спиральной кристаллич. структуры II (РЖХим, 1955, 39556) рассмотрены с помощью теории групп, правила отбора для изолированной спиралевидной молекулы II. Нормальные колебания цепи II классифицированы по нормальным колебаниям группы CF_2. Рассчитаны частоты II для плоской зигзагообразной структуры, которые оказались в хорошем согласии с наблюдаемыми частотами; это показывает, что спирализация цепи сравнительно слабо сказывается на спектре. На основании этого расчета проведено отнесение ряда наблюдаемых частот. Спектр полихлортрифторэтилена, также имеющего спиральную кристаллич. структуру, идентифицирован по аналогии со спектром II. О. Птицын

54584. Инфракрасные спектры полимеров. I. Влияние кристалличности на инфракрасные спектры полиэтилена, найлона 6 и найлона 11. Тобин, Каррано (Infrared spectra of polymers. I. Effect of crystallinity on the infrared spectrum of polyethylene and on the infrared spectra of nylon 6 and nylon 11. Tobin Marvin C., Carrano Matthew J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 1044—1052 (англ.)

Проведено обстоятельное изучение ИК-спектров твердых полимеров — полиэтилена и найлона 6 и 11, *н*-дотриаконтана и стеарона и их расплавов. Спектры полиэтилена изучались в области частот 750—1500 *см*$^{-1}$. Анализ спектров, снятых выше и ниже т-ры плавления, позволил отнести большое число наблюдаемых полос поглощения к аморфной или кристаллич. частям полимера. Дано также отнесение ряда частот к валентным и деформационным колебаниям групп CH_2. Отнесение полос у 1300, 1400 и 1350 *см*$^{-1}$ к аморфной фазе проведено на основании сравнения со спектром дотриаконтана. Полоса 1372 *см*$^{-1}$ относится одновременно к обоим фазам и ее интенсивность сильно уменьшается при плавлении. Происхождение полос в области 1300—1372 и 888—1173 *см*$^{-1}$ рассмотрено на основании сопоставления со спектрами комб. расс. нормальных углеводородов. Обсужден также характер полос в области обертонов. ИК-спектры найлона изучались в поляризованном свете. Рассмотрено влияние плавления на полосы поглощения, характеризующие группы CO и NH. Показано, что резкие полосы в области < 1500 *см*$^{-1}$ исчезают при плавлении. Противоположный дихроизм полос 1550 и 1650 *см*$^{-1}$ указывает на то, что в пленках полимерные цепи находятся в вытянутой β-конфигурации. Абсорбция в области 2800—3500 *см*$^{-1}$ отнесена к колебаниям групп NH, в области 650—1500 *см*$^{-1}$ к колебаниям CH_2. Ю. Липатов

54585. Применение метода отношения поглощений к силиконовым смолам. Фишл, Янг (The absorbance ratio method applied to silicone resins. Fishl Walter, Young Irving G.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 4, 213—215 (англ.)

Для оценки относительных кол-в алкильных и фенильных групп в силиконовых смолах снимают ИК-спектры поглощения пленок отвержденных смол. Для $Si—CH_3$ и $Si—C_2H_5$ характерна полоса C — H при 2960 *см*$^{-1}$, для $Si—C_6H_5$ полоса C — H при 3030 *см*$^{-1}$, для Si—O полоса при 1150—1000 *см*$^{-1}$. Отношение поглощений для этих полос отвечает отношению конц-ий соответствующих групп в смоле. При наличии смол с известным содержанием алкильных и фенильных групп снимают их ИК-спектры одновременно с испытуемыми смолами и путем сравнения спектров находят абс. величины конц-ий групп в изучаемых образцах. И. Слоним

54586. Некоторые данные об инфракрасном спектре поглощения поливинилового спирта, полученные при помощи дейтерирования, и плеохроизм. Тадокоро, Сэки, Нитта (Some information on the infrared absorption spectrum of polyvinyl alcohol from deuteration and pleochroism. Tadokoro Hiroyuki, Seki Syûzô, Nitta Isamu), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 102, 563—566 (англ.)

В области 2—13 μ получены ИК-спектры поглощения в поляризованном свете дейтерированного поливинилового спирта, ориентированного прокаткой. Поляризованный ИК-свет направлялся на пленку таким образом, что *E*-вектор, перпендикулярный направлению прокатки, имел углы с поверхностью пленки 45°, 30°, 20° и 15°. Моменты перехода полосы поглощения у 2910 *см*$^{-1}$ (симм. вал. кол. CH_2-групп) и кристаллич. полосы у 1146 *см*$^{-1}$ параллельны поверхности прокатанной пленки, а полосы 2945 *см*$^{-1}$ (антисим. вал. кол. CH_2-групп) и 1093 *см*$^{-1}$ — более или менее перпендикулярны поверхности пленки. Направление моментов перехода вал. кол. CH_2-групп свидетельствует о том, что зигзагообразная цепочка углеродных атомов параллельна поверхности пленки. Кристаллич. полоса поглощения отнесена к симм. вал. кол. C—C *транс*-конфигурации повторяющихся звеньев зигзагообразной цепи в кристаллич. области. Е. Покровский

54587. Исследования кремнийорганических соединений. II. Изучение инфракрасных спектров. Йонэмото, Сэндзаки. III. Изучение структуры рентгеновским методом. Исии (Silicocarbon の研究. II. 赤外線吸收スペクトルの測定. 米本理, 千崎清司. III.X 線回折による考察. 石井善正), 電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсе ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, **18**, № 6, 428—433, 475—476; № 8, 54—57 (японск.; рез. англ.)

II. Исследованы ИК-спектры трех силиконовых смол — DC 801 (I), DC 1088 (II) и П.S. 910 (III) — в процессе термич. обработки их в вакууме. В исходном состоянии спектры I—III подобны и имеют общие частоты, наблюдаемые в полисилоксанах, напр. широкие полосы в области 9—14 μ (вал. Si—O и Si—C), 7,1 и 7,9 μ (группы CH_3), 8,05 μ (группа C_2H_5), 3,3 и 6,25 μ (колебания в C_6H_5). Не наблюдается частот в области кратных связей и связей C≡C. В I преобладают группы C_2H_5, в III нет групп C_6H_5. При нагревании I и II до 650°, а затем до 900° наступает разложение групп CH_3, C_2H_5 и др., характеризуемое усилением сплошного поглощения в длинноволновой области, распространением его до ~ 6 μ, резким ослаблением полос C — H колебаний, т. е. удалением водорода; при этом материал приобретает высокую электропроводность. Кроме этого, возникают полосы поглощения в области 4 μ (I 4,57 μ) и 5—6 μ (II 6,12 μ), которые могут быть отнесены к частотам групп C=C, C=O и C≡C. В отличие от I и II в III даже при т-ре 900° не возникает электропроводности; в его спектре наблюдаются полосы групп C—H. Спектры всех образцов, подвергнутых термич. обработке, полностью отличны от спектров исходных, что позволяет считать возможным образование новых материалов из Si, C и O. Ю. Егоров

III. Рентгенографически изучены образцы кремнийорганич. соединений (IV), полученные нагреванием кремневой смолы D.C. 801 при т-рах 620, 760, 960 и 1260° в вакуумной печи (10^{-3} *мм* рт. ст.). На порошкограммах образцов, полученных при 620 и 760°, наблюдались диффузные кольца, соответствующие углам 23°,

45° и 72°. Особенно сильно размыто последнее кольцо ($\vartheta = 72°$). При повышении т-ры до $> 960°$ на порошкограмме отчетливо видны 7 диффузных колец. Эти данные показывают, что в результате термообработки образцы становятся более кристаллическими. Соответствия между рентгенограммами **IV** и плавленого кварца установить не удалось. Сообщение I см. Bull. Electrotech. Lab. Japan, 1953, **17**, 106—110. В. Глазков

54588. **Попытка валентно-теоретического обоснования тонкой структуры полиэфиров гликоля. Рёш** (Ein Versuch zu einer valenztheoretischen Begründung des feinstrukturellen Verhaltens von Polyglykoläthern. Rösch M.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 153—156 (нем.)

Рассматриваются выпрямленная и свернутая модели полиоксиэтилена. В случае выпрямленной цепи (в неводн. р-рителях) силы электростатич. притяжения диполей составляют $0{,}07 \cdot 10^{-4}$ *дн*. В водн. среде образуется ониевая структура, расположение зарядов диполей в поперечном сечении свернутой цепи образует квадрат, сила электростатич. притяжения диполей составляет $0{,}155 \cdot 10^{-4}$ *дн*. И. Туторский

54589. **Регулярность кристаллитов и содержание пустот в целлюлозных волокнах по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Статтон** (Crystallite regularity and void content in cellulose fibers as shown by small-angle X-ray scattering. Statton W. O.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 102, 385—397 (англ.; рез. нем., франц.)

На основании изучения рентгеновского диффузного рассеяния под малыми углами для вискозного волокна автор присоединяется к взгляду Порода, что основным источником диффузного рассеяния, при наличии междучастичной интерференции в сухом волокне, являются не кристаллиты, а микропустоты или области низкой электронной плотности. Приведены рентгенограммы высококристаллич. волокна хлопка и почти аморфного волокна ацетилцеллюлозы, которые характеризуются одинаково высокой интенсивностью рассеяния. Небольшое изменение в распределении интенсивности наблюдалось также и при кристаллизации первоначально аморфного вискозного волокна. Кривая распределения указывает на наличие пустот различных размеров, которые для вискозного волокна лежат в интервале 20—280 A. На наличие регулярности в расположении кристаллитов указывает найденный для большинства образцов вискозного шелка большой период повторяемости 180—220 A в направлении оси волокна. Интерпретация больших периодов как расстояния между центрами кристаллитов, включающего промежуточную аморфную область, подтверждается вычислением периодич. длины, т. е. длины отрезка цепи, проходящего через кристаллич. и аморфную область. О. Ив

54590. **Кристаллизация природных и синтетических полимеров. Ронбю** (Nativa och syntetiska polymerers kristallisation. Rånby Bengt G.), Svensk kem. tidskr., 1957, 69, № 2, 61—83 (шведск.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. Ю. Липатов

54591. **Сравнительные диэлектрические и ультразвуковые измерения при $2 \cdot 10^6$ *гц* со сложными поливиниловыми и полиакриловыми эфирами и простыми поливиниловыми эфирами. Турн, Вольф** (Vergleichende dielektrische und Ultraschall-Messungen bei $2 \cdot 10^6$ Hz an Polyvinylestern, Polyacrylestern und Polyvinyläthern. Thurn H., Wolf K.), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 1—2, 16—30 (нем.)

Исследованы диэлектрич. и механич. потери в поливинилацетате, поливинилпропионате, полиметилакрилате, полиэтилакрилате, поли-*н*-бутилакрилате, поливинилметиловом эфире, поливинилэтиловом эфире, поливинил-*н*-пропиловом эфире, поливинил-*н*-бутиловом эфире и поливинилизобутиловом эфире. Механич. исследования состояли в измерении поглощения и скорости ультразвука в интервале т-р от —100° до т-ры размягчения; диэлектрич. исследования велись в интервале т-р от —190 до +150°. У всех в-в наблюдается один основной и несколько побочных максимумов механич. и диэлектрич. потерь, причем максимум механич. потерь во всех случаях более узок и лежит при более низких т-рах, чем максимум диэлектрич. потерь. Различие в положениях максимумов увеличивается с увеличением длины боковой цепи. Отличие между т-рами максимумов диэлектрич. и механич. потерь авторы объясняют тем, что при механич. потерях взаимодействие диполей ослабляется из-за трансляционного движения молекул. В исследованных полимерах т-ра, соответствующая обоим главным максимумам, убывает с увеличением длины боковой цепи, что объясняется уменьшением взаимодействия диполей из-за увеличения расстояния между соседними цепями. Увеличение длины боковой цепи в большинстве случаев приводит, кроме того, к увеличению ширины диэлектрич. максимумов. О. Птицын

54592. **Вращение полярных групп в высокополимерах. Льюис, Хогл** (The rotation of polar groups in high polymers. Lewis Charles W., Hogle Donald H.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 411—416 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы диэлектрич. проницаемость ε' и диэлектрич. потери цианоэтилцеллюлозы (I) и поливинил-β-цианоэтилэфира (II) в интервале частот f от 10^2 до 10^6—10^7 *гц* при т-рах 25, 50, 75 и (для I) 100°. Необычно высокое значение ε' в I (13,3 при 60 *гц* и 25°) приписывается вращению группы CH_2CN. Это подтверждается также аномальной дисперсией в области частот $> 10^6$ *гц*. В II также обнаружены высокие значения ε' и высокочастотный максимум потерь, но это не может служить доказательством вращения группы CH_2CN в II, так как II — каучукоподобный полимер, в котором такое поведение является обычным. Исследована также ε' в аллилцианидполисульфоне (III), которая оказалась равной 5.75 при 60 *гц* при комнатной т-ре. Авторы объясняют это наличием массивного заместителя в III, препятствующего вращению группы CH_2CN.

О. Птицын

54593. **Определение температур перехода в некоторых полимерах дифференциальным термическим анализом. Чакрабурти** (Transition temperatures in some polymers by differential thermal analysis. Chackraburtty D. M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 427—428 (англ.)

На примере поливинилхлорида (I) и поливинилацетата (II) исследовано изменение т-ры образцов при нагревании, обусловленное поглощением или выделением тепла вблизи точек перехода. В случае I наблюдается точка перехода ~ 55°, сопровождающаяся выделением тепла, при дальнейшем нагревании процесс идет эндотермически вплоть до плавления при 130°. В случае II имеются точки перехода при 28 и 95°, сопровождающиеся поглощением тепла, в интервале 95—180° это поглощение тепла уменьшается и при 180° наблюдается 3-я точка перехода, отвечающая плавлению. Н. Платэ

54594. **Диффузия газов в поливинилацетат в связи с переходом 2-го рода. Мирс** (The diffusion of gases in polyvinyl acetate in relation to the second-order transition. Meares P.), Trans. Faraday Soc., 1957 **53**, № 1, 101—106 (англ.)

Определены проницаемость, диффузия и коэф. растворимости криптона и метана в поливинилацетате при т-рах 4—43°. Вычислены теплоты растворения, энергии и энтропии активации для диффузии. Показано наличие двух точек перегиба на кривых зависимости lg исследуемого свойства от обратной т-ры. На основе

сопоставления полученных данных с опубликованными автором ранее (РЖХим, 1955, 39909) сделан вывод, что механизм переноса газов через полимер не зависит от природы газа и определяется лишь тем, выше или ниже т-ры стеклования находится полимер. Данные по диффузии рассматриваются на основе развитой автором теории (РЖХим, 1957, 51473) в предположении наличия вблизи т-ры стеклования двух фаз — твердой аморфной и жидкообразной. Ю. Липатов

54595. **Совместимость нитроцеллюлозы с бутадиеннитрильными сополимерами. 3. Зависимость температур стеклования и течения нитроцеллюлозных пленок от содержания в них различных бутадиеннитрильных сополимеров. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 51—57 (рез. англ.)

При помощи динамометрич. весов изучена способность к деформации пленок из нитроцеллюлозы (I), содержащих различные кол-ва бутадиеннитрильных сополимеров, с различным числом акрилонитрильных группировок. Показано, что малополярный сополимер не совмещается с I и область высокоэластич. состояния в этом случае не реализуется. Более полярные сополимеры совмещаются с I и способны ее пластифицировать. Разность т-р течения и стеклования возрастает с повышением содержания акрилонитрильных группировок; что свидетельствует об увеличении пластифицирующего действия сополимера с ростом его полярности. Сходство кривых деформация — т-ра для исследованных образцов с кривыми деформация — содержание бутадиеннитрильного сополимера объясняется одинаковым влиянием т-ры и добавок сополимера на разрыв внутри- и межмолекулярных связей по полярным группам. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 15588. Н. Платэ

54596. **Образование поперечных связей в растянутом каучуке. Берри, Сканлан, Уотсон** (Cross-link formation in stretched rubber networks. Berry J. P., Scanlan J., Watson W. F.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 8, 1137—1151 (англ.)

Для получения поперечных связей (ПС) С—С натуральный каучук, содержавший перекись *трет*-бутила, выдерживался при 140° в течение 0,75—2 час. Измерялись остаточная деформация и объем набухания, а также изменение напряжения в образце по мере образования ПС. Теоретич. рассмотрение показывает, что различные теории эластичности каучука (Flory, Chem. Rev., 1944, **35**, 51; James, Guth, J. Chem. Phys., 1947, **15**, 669) дают идентичные математич. выражения для измеряемых величин. Теория хорошо согласуется с опытом. А. Попов

54597. **Труды конференции по электронной микроскопии волокон. Чаллис, Сикорский** (Summarized proceedings of a conference on the electron microscopy of fibres — Leeds, January 1956. Challice C. E., Sikorski J.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, **8**, № 1, 1—8 (англ.)

Сообщение о докладах на конференции по применению электронной микроскопии для изучения волокон, состоявшейся в январе 1956 г. в Лидсе. Рассматривались вопросы изучения поверхностей волокон и ультратонких срезов, а также структура белковых и целлюлозных волокон. Ю. Липатов

54598. **Образование волокон из концентрированных растворов полимеров и возможные причины возникновения больших периодов в синтетических волокнах. Нисидзима, Остер** (Fiber formation from concentrated polymer solutions and the possible origin of long — range periodicity in synthetic fibers. Nishijima Yasunori, Oster Gerald), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 99—102 (англ.; рез. нем., франц.)

Определены коэф. диффузии сахарозы в воде и водн. р-рах поливинилпирролидона различных мол. весов. Отношение коэф. диффузии, согласно Эйнштейну, характеризует локальную вязкость среды, в которой происходит диффузия. Показано, что начиная с крит. значения конц-ии полимера в р-ре, вязкость начинает резко возрастать и затем достигает постоянных значений. Крит. конц-ия тем больше, чем ниже мол. вес полимера. Явление объясняется перекрыванием молекул полимера в р-ре и образованием сетки, характер которой определяется природой полимера. Рассматривая молекулы полимера в р-ре в виде сфер, авторы показали, что начало перекрывания цепей соответствует моменту, когда плотность сегментов на поверхности сферы равна 1/100 плотности в центре тяжести сферы. Конц-ия обычных прядильных р-ров превосходит крит. конц-ию перекрывания. При прядении не может произойти распутывание цепей в плотных областях, что приводит к появлению в волокне участков, отличающихся по способности рассеивать рентгеновские лучи. Если молекулы полимера в р-ре имеют некоторую регулярность в расположении, то это может привести к появлению больших периодов, определяемых рентгенографически. Плотные области трудно ориентируются при прядении и ориентация молекул в процессе образования волокна идет главным образом за счет менее плотных участков. Вычисления, проведенные авторами, показывают, что значения периодов, найденные расчетом, близки к наблюдаемым на опыте. Ю. Липатов

54599. **О свойствах совместных полиамидов в растворе и в твердом состоянии. Батцер, Мёшле** (Über die Eigenschaften von Mischpolyamiden in Lösung und im festen Zustand. Batzer Hans, Möschle Anton), Makromolek. Chem., 1957, **22**, № 3, 195—236 (нем.; рез. англ.)

Исследованы свойства совместных полиамидов, полученных поликонденсацией адипиновой к-ты и гексаметилендиамина с ε-капролактамом (1 : 0,5—1 : 3,5). Т-ра плавления, константа B в ур-нии $\pi/c = RT/M + BC$, растворимость (из данных турбидиметрич. титрования), наименьший мол. вес, при котором возможно прядение из расплава (постоянство т-ры плавления), зависит от состава полиамида; характер распределения по мол. весам определяется условиями поликонденсации. Выведено ур-ние для расчета мол. весов полученных полимеров из вискозиметрич. данных $[\eta] = 1{,}06 \cdot 10^{-4} M^{0{,}71}$ и показано, что это ур-ние применимо для всех синтезированных полиамидов, независимо от их состава. А. Праведников

54600. **Изучение целлюлоз методом хроматографии на бумаге. Сообщение 1. Якопян, Витвер** (Papierchromatographische Untersuchungen an Zellstoffen. 1. Mitteilung. Jacopian Vazgen, Wittwer Rudolf), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, **7**, № 12, 540—546 (нем.; рез. русск., англ.)

Ряд препаратов целлюлозы (I), полученных разными методами из ели, сосны и бука, а также волокна китайского и американского хлопка разделяли на α-, β- и γ-I стандартным методом. Для этого обрабатывали I 17,5%-ным NaOH при комнатной т-ре (нерастворившаяся часть представляет собой α-I), из р-ра осаждали при подкислении β-I, фильтрат обрабатывали катионообменником в H-форме и упаривали в вакууме для получения γ-I. Полученные фракции подвергали полному гидролизу соляной к-той, а α-I, кроме того, и неполному гидролизу муравьиной к-той. Гидролизаты дают характерные хроматограммы, на которых идентифицированы пятна, соответствующие глюкозе, лактозе, арабинозе, раминозе, ксилозе, а также полимерным углеводородам. Расположение и относительная интенсивность пятен зависит от способа получе-

ния и последующей обработки I и сорта древесины.
И. Слоним

54601. Гидрофильные свойства и теплóты набухания хитина. Кленкова Н. И., Плиско Е. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 399—402

Исследованы гидрофильные свойства хитина. Показано, что хитин обладает гигроскопичностью, близкой мерсеризованным целлюлозным волокнам и значительно большей, чем для волокон рами. Поглощенная влага в отличие от целлюлозных волокон почти полностью замерзает, что указывает на отсутствие в хитине большой внутренней активной поверхности, прочно связывающей воду. Теплота смачивания водой почти не отличается от значений для волокон рами. Изучение теплоты набухания в 23%-ном NaOH показывает, что в хитине затруднено взаимодействие гидроксильных групп с молекулами NaOH. Авторы заключают, что структура хитина менее доступна реагентам, чем структура целлюлозных волокон, что находится в прямой связи с малой реакционной способностью хитина при этерификации.
Ю. Липатов

54602. О двойных образованиях (дублетах) и сходных явлениях в сухих каплях высокомолекулярных жидкостей (декстран, поливинилпирролидон). Кох (Über Doppelbildungen (Dubletten) und gleichartige Erscheinungen in trockenen Tropfen hochmolekularer Flüssigkeiten (Dextran, Polyvinylpyrrolidon). Koch Carlo), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 1, 62—66 (нем.)

В сухих слоях 25%-ного декстрана и 5—40%-ного поливинилпирролидона в тех местах, где при высыхании произошло ступенчатое изменение толщины слоя, можно под микроскопом заметить треугольные или зубчатые образования. Выступам с одной стороны соответствуют впадины с другой и наоборот. Их образование объясняется наличием поверхностных трещин в слое, находящемся в стеклообразном состоянии.
И. Слоним

54603. О двух новых способах синтеза полимеров. Окамура (二つの新しい高分子合成 法について.岡村誠三), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 7, 12—14 (японск.)

Рассмотрена возможность радиационной радикальной полимеризации с энергетич. точки зрения и изотактич. полимеризация.
Н. Швецов

54604. Механизм реакций полимеризации этилена при низком давлении. Неницеску, Хух, Хух (Mecanismul reacției de polimerizare a etenei la presiune joasă. Nenitescu C. D., Huch Cireșcia, Huch A.), Rev. chim., 1956, 7, № 10, 573—574 (рум.; рез. русск., нем.)

Представлены теоретич. соображения, при помощи которых авторы дали новое объяснение механизму р-ции каталитич. полимеризации.
Резюме авторов

54605. Механизм каталитической полимеризации пропилена под давлением. Анцус Л. И., Петров А. Д.. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 9, 1135—1141

В дополнение к уже известным данным о полимеризации пропилена (I) в присутствии H_3PO_4 и результатам, полученным при полимеризации I в присутствии $ZnCl_2$, приводятся результаты исследования широкой фракции ноненов (II), кипящих в интервале 122—142° и полученных полимеризацией I при 100—440 *ат* и 200—240°. Окислением II были получены к-ты (уксусная, пропионовая и высшие к-ты в суммарном кол-ве не более 20%; из них идентифицированы 4-метилвалериановая и β,β'-метилизобутилакриловая к-ты) и кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизопропилкетон и др.). Исследование продуктов окисления указывает на присутствие триметилгексенов, а также мало разветвленных ноненов: 4,6-диметилгептена-1,2,6-диметилгептена-2,7-метилоктена-3 и др. Образование последних объясняется обратным течением изомеризации, т. е. превращением высокоразветвленных форм в менее разветвленные. Обсуждается механизм таких превращений и принимается, что они происходят с участием карбоний-иона. В эксперим. части описано выделение продуктов р-ции, идентификации к-т на основании анализа их Ag-солей и идентификация кетонов в виде их семикарбазонов.
Н. Мотовилова

54606. Реакции свободных радикалов в растворах. VII. Роль активаторов в процессе распада триазенов и в инициировании полимеризации. Андакушкин В. Я., Долгоплоск Б. А., Радченко И. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3403—3409

Эффективность действия активаторов (А) распада жирноароматич. триазенов в воде при 20° и эмульсиях C_6H_6 при 50—60° уменьшается в ряду: аскорбиновая к-та > $FeSO_4$ > Na_2SO_3 > гидрохинон > глюкоза. Распад сильно ускоряется также в присутствии $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$. Полимеризация стирола в эмульсии также ускоряется А распада. Независимо от условий опытов, А химически не изменяются и не влияют на состав продуктов распада. А действуют каталитически на стадию образования алкилдиазогидратов, распадающихся далее на свободные радикалы. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 37512.
Т. Гриценко

54607. Об инициировании полимеризации циклическими перекисями. Хан, Фишер (Über die Initiierung der Polymerisation mit cyclischen Peroxyden. Hahn W., Fischer A.), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 2, 106—112 (нем.; рез. англ.)

Циклические перекиси (фталилциклоперекись, 3,3,6,6-тетраметил-1,2-диоксациклогексан и 3,3,5,5-тетраметил-1,2-диоксациклопентан) — малоэффективные инициаторы полимеризации стирола при 70°. При введении в систему восстановителей (бензоат Fe + бензоин) скорость полимеризации возрастает до обычной для перекисей величины. Полученные полимеры содержат на концах цепей функциональные группы и могут быть использованы для синтеза блочных сополимеров. Авторы считают, что бирадикалы практически не участвуют в инициировании полимеризации.
А. Праведников

54608. Кремнийорганические перекиси как инициаторы. Хан, Метцингер (Organosiliciumperoxyde als Initiatoren. Hahn W., Metzinger L.), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 2, 113—120 (нем.)

Гексаметилдисилилперекись (I) и *трет*-бутилтриметилсилилперекись (II), полученные действием на триметилхлорсилан (III) H_2O_2 (2 : 1) или *трет*-бутилгидроперекиси (1 : 1) в р-ре пиридина при 0°, имеют следующие константы: I т. кип. 38°/30 *мм*, d^{20} 0,841, $n^{20}D$ 1,3969, энергия активации мономолекулярного распада 40,2 *ккал/моль*; II т. кип. 41°/41 *мм*, d^{20} 0,798, $n^{20}D$ 1,3933. Термич. устойчивость полученных перекисей и их способность инициировать полимеризацию виниловых мономеров близки к соответствующим свойствам *трет*-бутилперекиси. Отмечается, что продукты распада II в р-ре кумола реагируют с HJ. Триметилсилилгидроперекись получена действием на III H_2O_2 (1 : 1) в р-ре пиридина при 0°. Это соединение термически неустойчиво и разлагается при 35° (в вакууме) с выделением O_2.
А. Праведников

54609. Органические полисульфиды как инициаторы полимеризации. Оцу (Organic polysulfides as polymerization initiators. Otsu Takayuki), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 99, 559—561 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации стирола (I) в присутствии различных моно-, ди- и полисульфидов ($3{,}67 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*) при 60—120°, а также при 30° при действии Hg-лампы. При 60—120° дифенил (II), дибензил (III), дибензоил (IV), дибензотиазоил (V), *n,n'*-дитолилди-, *n,n'*-дитолилтри- и тетрасульфиды (VI) и тетраметилтиураммоносульфид не инициируют полимери-

зацию. Все эти соединения, за исключением VI, не замедляют полимеризацию I, инициированную динитрилом азодиизомасляной к-ты (VII) при 60°. Тетраалкилтиурамдисульфиды (VIII) являются эффективными инициаторами полимеризации, причем их активность возрастает при увеличении электронодонорных свойств замещающих алкильных групп. Все исследованные соединения, за исключением III, являются эффективными фотосенсибилизаторами полимеризации I.

А. Праведников

54610. **Ионизирующие излучения и макромолекулы. Часть III. Облучение растворов полимеров. Синтез привитых сополимеров. Шапиро** (Radiations ionisantes et macromolécules. Partie 3. Irradiation des solutions de polymères. Synthèse des copolymères greffés. Chapiro Adolphe), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 9, 67—71; 1957, 9, № 2, 34—38, 41 (франц.)

Обзор. Библ. 160 назв. Х. Б.

54611. **Кинетика полимеризации винилацетата в растворе бензола. Мацумото, Маэда** (酢酸ビニルのベンゼン溶液重合の動力學・松本昌一 ，前田正泰），高分子化學， Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1955, 12, № 120, 156—163 (японск.)

См. РЖХим, 1956, 32689.

54612. **Строение сополимера хлористого винила и эфира акриловой кислоты. Кубоути, Мацуо** (鹽化ビニル-アクリル酸エステル共重 合物の結合様式. 久保內良彥，松尾博），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 536—538 (японск.)

На основании ИК-спектров делают вывод, что сополимеры (I) хлористого винила и эфиров акриловой к-ты построены по типу «голова к голове» $—CH_2CH(Cl)—CH(COOR)CH_2—$; эти данные согласуются с результатами термич. дегидрохлорирования I. На основании сравнения Q и e при сополимеризации хлористого винила со стиролом и метилметакрилатом, стирола с хлористым винилиденом и метиловым эфиром акриловой к-ты авторы считают, что последний полимер построен по типу «голова к хвосту» $—CH_2C(Cl)_2—$ $—CH_2CH(COOR)—$. Приведены ИК-спектры бутилового эфира β-хлорпионовой к-ты, бутилового эфира γ-хлормасляной к-ты, I, бутилового эфира акриловой к-ты.

Н. Швецов

54613. **Сополимеризация метил-*транс*-β-бензоилакрилата с бутадиеном. Марвел, Фаррар** (Copolymerization of methyl *trans*-β-benzoylacrylate with bytadiene. Marvel C. S., Farrar Ralph C., Jr), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 101, 223—226 (англ.; рез. нем., франц.)

При сополимеризации бутадиена с метил-*транс*-β-бензоилакрилатом в эмульсии при 50° (эмульгатор — 50%-ный р-р алкансульфоната с 16 атомами С, содержащий 1,7% NaCl) pH 6,83 и соотношении мономеров 80 : 20 образующийся сополимер при конверсии 66% имеет растворимость в C_6H_6 90%, [η] 2,1, содержание эфира 15,4%, вязкость по Муни 73. Протекторные резины из сополимера имеют более высокие модули, меньшее сопротивление разрыву и относительное удлинение, чем соответствующие резины из GR-S. Резины из сополимера обладают большей кристаллизуемостью и стойкостью по отношению к некоторым р-рителям по сравнению с резинами из GR-S. Каркасные резины из сополимера по прочностным свойствам уступают резинам из GR-S.

И. Туторский

54614. **Исследование передачи цепи. Часть 2. Катализированная полимеризация метилметакрилата. Чадха, Шукла, Мисра** (Studies in chain-transfer. Part 2. Catalyzed polymerization of methyl methacrylate. Chadha R. N., Shukla J. S., Misra G. S.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 2, 240—246 (англ.)

Из мол. веса полимеров, образующихся при полимеризации метилметакрилата в р-ре (инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты), получены следующие значения $10^5 \cdot C$ (отношение константы скорости р-ции передачи цепи через р-ритель к константе скорости р-ции роста цепи) при 60° (первая цифра) и 80°: бензол 0,40, 0,80, толуол 1,70, 3,03, этилбензол 7,66, 13,11, хлорбензол 0,74, 2,07, CCl_4 9,25, 24,21, $CHCl_3$ 4,54, 11,29, этиленхлорид 3,50, 7,56, метиленхлорид 1,00, 2,17, тетрахлорэтан 1,55, 2,35, изопропиловый спирт 5,83, 19, 07, изобутиловый спирт 1,00, 2,29, *трет*-бутиловый спирт 0,85, 1,52, диэтилкетон 8,33, 17,29, ацетон 1,95, 2,75. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 1020. А. Праведников

54615. **Влияние эмульгатора на сополимеризацию акрилонитрила и стирола. Утида, Нагао** (Action of emulsifier upon the copolymerization of acrylonitrile and styrene. Uchida Moriya, Nagao Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 928—935 (англ.)

При соотношении акрилонитрил (I) : стирол (II), равном 80 : 20 (мол.%), в отсутствие анионактивного эмульгатора (III) наблюдается максимум скорости р-ции. Скорость полимеризации смесей, богатых I, максимальна при содержании III ~1%, что объясняется затрудненной диффузией радикалов в мицеллы при больших конц-иях III. $\eta_{уд}/c$ повышается с увеличением кол-ва I в исходной смеси. При высоком содержании II в смеси мономеров $\eta_{уд}/c$ возрастает с повышением конц-ии III; для смесей, содержащих 20—100 мол.% I, $\eta_{уд}/c$ имеет минимум при некоторой конц-ии III, повышающейся от 0,1 до 1,0 вес.% с увеличением относительного кол-ва I. Содержание связанного I в сополимере уменьшается по мере увеличения конц-ии III в эмульсии.

А. Лебедев

54616. **Метод определения теплоты сополимеризации ненасыщенных полимерных смол. Гото** (ポリエステル樹脂の共重合熱の求め方・後藤憲三），高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, 12, № 124, 344—348 (японск.)

Измерена теплота образования диэтиленгликольмалеатной смолы с помощью термопары, вставленной в образец в тонкостенном стеклянном сосуде. Скорость р-ции быстро растет с т-рой и после достижения температурного максимума падает.

Chem. Abstrs. 1957, 51, № 2, 1646. Eiichi Wada

54617. **Влияние состава мономера на теплоту сополимеризации ненасыщенных полиэфирных смол. Абэ, Гото** (ポリエステル樹脂の共重合熱に及 ぼすモノー量の影響. 阿部泰三 ，後藤憲三），高分子化學マ， Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 124, 349—352 (японск.)

Теплота р-ции диэтиленпропиленгликольмалеата со стиролом или винилацетатом возрастает с увеличением кол-ва винилового мономера. Длительность индукционного периода возрастает при добавлении небольших кол-в ингибитора (гидрохинона), в присутствии больших кол-в ингибитора р-ция не доходит до конца. Теплота сополимеризации эквивалентных кол-в стирола и полиэфира равна 14,8 *ккал/моль*. Метод измерения теплоты полимеризации см. пред. реф.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 1, 758. E. W.

54618. **Инициирование полимеризации полифункциональными макромолекулярными N-нитрозо-N-ацетилариламинами и диазоаминосоединениями. Хан, Фешнер** (Die Initiierung der Polymerisation durch polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine und Diazoaminoverbindungen. Hahn W., Fischer A.), Makromolek. Chem., 1956, 21, № 2, 77—105 (нем.; рез. англ.)

Нитрозированием совместного полимера ацетиламиностирола (I) и метилметалкрилата (II) получены полимеры (мол. в. 190 000), содержащие 1 нитрозогруппу на 38 (полимер А) или 165 (полимер Б) мо-

номерных единиц. При полимеризации (П) (40—60°) акрилонитрила (III) в массе или в р-ре диметилформамида (IV) с полимером Б образуется растворимый в IV и набухающий в III привитый полимер; аналогичные результаты получены и при инициировании П II в тетрагидрофуране и CCl_4. При инициировании П II полимером А образуются главным образом нерастворимые полимеры. Сочетанием сополимера, содержащего нитрозогруппы, с анилином или *n*-броманилином получены соответствующие полимерные диазоаминосоединения, которые инициируют П (70—100°) II или III, образуя сильно сшитые полимеры. При инициировании П II нитрозоацетанилидом и динитрозодиацетил-*n*-фенилендиамином (20°) скорость П пропорциональна корню квадратному из конц-ии инициатора. Мол. веса образующихся полимеров значительно меньше мол. весов полимеров, полученных с перекисью бензоила при равных скоростях П. Константы совместной П I и II: $r_1 = 0{,}50 \pm 0{,}05$ и $r_2 = 0{,}30 \pm 0{,}05$.

А. Праведников

54619. Катионная полимеризация стирола, катализируемая $SnCl_4$. V. Передача цепи через ароматические углеводороды. Хигасимура, Окамура (四鹽化錫によるスチレンのカチオン重合. 第5報. 芳香屬化合物との連鎖移動反應の動力學. 東村敏延, 岡村誠三), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 137, 397—402 (японск.; рез. англ.)

Толуол, ксилолы, *n*-кумолы, мезитилен и их смеси с C_6H_6 снижают скорость полимеризации и мол. веса полимеров. Снижение скорости полимеризации больше, чем в случае C_6H_6. Вычислены константы скорости передачи для всех указанных в-в. Установлена аддитивность действия этих в-в как передатчиков цепи в смесях. Путем сравнения снижения скорости и степени полимеризации вычислены реакционности указанных соединений в р-ции передачи цепи. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 37887. Резюме авторов

54620. Катионная полимеризация окиси этилена. I. Хлорное олово. II. Фтористый бор. Уорсфолд, Истхем (Cationic polymerization of ethylene oxide. I. Stannic chloride. II. Boron trifluoride. Worsfold D. J., Eastham A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 897—899; 900—902 (англ.)

I. Полимеризация C_4H_2O в р-ре этиленхлорида или *н*-гептана в присутствии $SnCl_4$ при 20° дает полимер с мол. в. ~ 4000, диоксан и небольшие кол-ва диоксалана. Энергия активации 15 *ккал/моль*. На 1 молекулу $SnCl_4$ образуется 1,5—2,1 молекулы полимера. Добавка воды в кол-ве, эквимолярном кол-ву $SnCl_4$, полностью подавляет р-цию. При росте цепи происходит присоединение молекул C_2H_4O с образованием оксониевого иона, изомеризующегося далее с размыканием цикла в карбониевый ион; обрыв цепи $SnCl_4,OCH_2CH_2...OCH_2CH_2^+ \rightarrow SnCl_3OCH_2CH_2...OCH_2CH_2Cl$. Образование диоксана происходит путем замыкания шестичленного цикла на конце растущей цепи и немедленного его отщепления. Для начальной скорости найдено ур-ние $-d[C_2H_4O]/dt = k[C_2H_4O]^{0,45}[SnCl_4]^{1,2}$.

II. Полимеризация C_2H_4O в присутствии BF_3 в безводн. этиленхлориде протекает по 1-му порядку относительно BF_3 и почти по нулевому относительно C_2H_4O. В присутствии H_2O в конц-ии, равной конц-ии BF_3, осаждения и окрашивания полимера не происходит, индукционного периода нет. При комнатной т-ре конц-ия C_2H_4O 2,0—0.4 *M*, BF_3 и H_2O 0,01—0.05 *M*, $-d[C_2H_4O]/dt = k[BF_3][C_2H_4O]^{0,67}$, BF_3 в р-ции не расходуется. Энергия активации равна 14,7 *ккал/моль*; H_2O мало влияет на скорость р-ции, но влияет на отношение кол-в димера и полимера в продукте; на каждую молекулу H_2O образуется 1 молекула полимера. Вместо H_2O можно брать другие гидроксилсодержащие соединения. Во всех случаях уже на начальных стадиях р-ции достигается предельный мол. вес полимера (~ 600—800), дальнейший расход C_2H_4O связан с образованием диоксана (мол. вес падает с ростом т-ры). Высокомолекулярные полиэтиленгликоли в присутствии C_2H_4O и BF_3 (вместе) подвергаются деполимеризации, образуется диоксан, а при достаточном кол-ве C_2H_4O мол. вес может быть снижен до ~ 600; деструкция с помощью C_2D_4O и деструкция полностью метилированного полимера показывают, что ответственными за нее являются в первую очередь конечные группы OH, однако воздействию подвергается и полимерная цепь. Предлагается механизм р-ции: $HBF_3OH + C_2H_4O \rightarrow HOCH_2CH_2^+...BF_3OH \rightarrow HOCH_2CH_2^+O = (CH_2—CH_2)...BF_3OH$ и т. д.. В отличие от $SnCl_4$ с BF_3 происходит не обрыв реакционной цепи, а передача. Существование предела мол. весов объясняется равенством скоростей роста цепи (при определенной ее длине) и отщепления диоксана.

Т. Гриценко

54621. Полимеризация изобутилена в присутствии монофторфосфорной и дифторфосфорной кислот и молекулярного соединения монофторфосфорной кислоты с фтористым бором. Топчиев А. В., Андронов В. Н., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 279—282

Степень полимеризации (СП) изобутилена (I) уменьшается в ряду: $H_2PO_3F \cdot BF_3 > H_3PO_4 \cdot BF_3 > HPO_2F_2 > H_2PO_3F$; полимеры — непредельные соединения. В присутствии H_2PO_3F при повышении т-ры (15—152°) СП уменьшается, р-ция сопровождается изомеризацией фракции диизобутилена; при применении в качестве носителя активированного угля выходы полимеров и СП выше, а активность катализатора (оцениваемая по общему выходу и выходу легких фракций) падает во времени меньше, чем при применении силикагеля. В присутствии HPO_2F_2 на активированном угле СП полимера, полученного при 100°, выше, чем при 15°; в последнем случае в начале опыта происходит осмоление катализатора; предполагается образование неактивных продуктов присоединения I к HPO_2F_2, происходящее при высокой т-ре в меньшей степени; этим обеспечивается лучший контакт между I и поверхностью. Т. Гриценко

54622. Неспаренные электроны в полимерных молекулах. Уинслоу, Бейкер, Йегер (Odd electrons in polymer molecules. Winslow F. H., Baker W. O., Yager W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 18, 4751—4756 (англ.)

Удельное сопротивление *R* полидивинилбензола, предварительно окисленного и подвергнутого пиролизу при т-ре < 700°, очень велико (10^{12}—10^{15} *ом см*); при повышении т-ры пиролиза до 700° *R* резко падает до < 10^7 *ом см*; парамагнитное резонансное поглощение при повышении т-ры пиролиза проходит через максимум при 500—550° и затем быстро уменьшается. Аналогичные результаты получены также и для подвергнутого пиролизу поливинилхлорида (I), причем в этом случае резкое изменение *R* и максимум резонансного поглощения наблюдаются при более низкой т-ре (350—400°). Указывается, что энергия активации *E* процессов, приводящих к снижению *R*, зависит от т-ры пиролиза; в случае I при т-ре пиролиза 350, 394 и 450° *E* соответственно равны 13,8, 13,1 и 8,2 *ккал/моль*. Образцы, показывающие максим. парамагнитный резонанс, характеризуются такой же степенью ненасыщенности, как фталоцианин или цетрен. Авторы полагают, что при пиролизе образуются конденсированные углеводороды с непарными электронами (триплетное состояние), что и вызывает парамагнитное поглощение. А. Праведников

54623. Термическая деструкция волокон, полученных из сополимера акрилонитрила и хлористого вини-

лидена. Нагао, Утида, Ямагути (アクリルニトリル. 鹽化ビニリデン 共重合纖維の熱分 解. 長尾英夫, 内田盛也, 山口晃雄), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Sos. Japan. Indtustr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 473—476 (японск.)

Исследована деструкция сополимеров (I) акрилонитрила (39,1%) с хлористым винилиденом (60,9%) при 120—160°. I брали в виде порошка, нитей и пленок; энергия разложения составляет 26,7, 30,3 и 36,3 *ккал/моль* соответственно. Ниже 140° пленки более устойчивы, а при 140 и 160° от них быстрее отщепляется HCl. Н. Швецов

54624. **Кинетика омыления поливинилацетата. Сакурада, Сакагути** (ポリ酢酸ビニルの鹼化反應の動力學. 櫻田一郎, 坂口康義), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 138, 441—448 (японск.; рез. англ.)

Высказано предположение, что автокаталитич. увеличение скорости омыления поливинилацетата в щел. и кислой средах с глубиной омыления, а также снижение скорости ацетилирования поливинилового спирта с глубиной ацетилирования связано с ускорением р-ции при адсорбции к-ты и щелочи свободными гидроксильными группами мол. цепи, и свободные группы OH оказывают влияние только на соседние виниловые группы. Выведены ур-ния для скоростей омыления и ацетилирования и для равновесия ацетилирования, согласующиеся с эксперим. результатами. Резюме авторов

54625. **Конденсация формальдегида с фенолом и его гомологами. XVII. Химическое строение смол. Холлингдейл, Мегсон** (Formaldehyde condensations with phenol and its homologues. XVII. The chemical complexity of resins. Hollingdale S. H., Megson N. J. L.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 11, 616—624 (англ.)

Теоретическое число (m) изомеров фенолформальдегидных смол в случае бифункциональных фенолов типа *о*-крезола рассчитывается на ф-ле $m = 2^{n-1} + 2^{(n-2)/2}$ для $n \geqslant 2$, где n — число ароматич. колец в молекуле полимера, а в случае трифункциональных фенолов типа самого фенола число неразветвленных изомеров (ЧНИ) рассчитывается по ф-ле $m = 2{,}3^{n-2} + 3^{(n-r)/2}$, где $r = 2$ при $n \geqslant 2$ и $r = 3$ при $n \geqslant 3$. Расчет числа разветвленных изомеров (ЧРИ) сложен и выполнен для $n \leqslant 7$. В случае *о*-крезола m вычислено до $n = 10$. В случае фенола мол. вес, ЧНИ и общее число изомеров вычислены до $n = 10$. Эти данные согласуются с ранее полученными (Megson N. J. L., J. Soc. chem. Ind., 1933, 52, 420) данными для $n \leqslant 5$ для неразветвленных полимеров. Увеличение функциональности фенолов с 2 до 3 вызывает значительное увеличение ЧНИ. С увеличением n ЧРИ растет гораздо быстрее, чем ЧНР. Для новолачной смолы с мол. в. 800 общее число изомеров равно 10^5—10^6, однако выделить их экспериментально нельзя вследствие близости их свойств. В случае *о*-крезола можно синтезировать отдельные изомеры для $n \leqslant 5$, а также разделять их хроматографически. Резольные смолы имеют более сложное строение вследствие наличия бензиловых эфиров, метиленхинонов, гидроксистильбенов, что сильно затрудняет детальное рассмотрение их структуры. Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 71669. И. Туторский

54626. **Реакция отверждения феноловых новолаковых смол. Йокояма** (フエノールノボラックの硬化反應について. 横山亮次), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 122, 271—275 (японск.)

При р-ции между феноловой новолачной смолой (I) (12%) и гексаметилентетрамином (II) (т-ра 80—120°, время р-ции 10—200 мин.) измерены вязкость, т-ра размягчения и кол-во растворимых в C_2H_5OH в-в. Т-ра размягчения исходной I 62—71°. Кол-во нерастворимых в C_2H_5OH в-в увеличивается с ростом т-ры р-ции. Т-ра размягчения и вязкость растворимых в C_2H_5OH в-в всегда постоянна и не зависит от т-ры и времени р-ции.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 2, 1650. Eiichi Wada

54627. **Взаимодействие трифторуксусной кислоты с целлюлозой и родственными соединениями. Геддес** (Interaction of trifluoroacetic acid with cellulose and related compound. Geddes A. L.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 100, 31—39 (англ.; рез. франц., нем.)

При р-ции целлюлозы (I) и ее эфиров с CF_3COOH (II) при 25° содержание групп CF_3CO в I, в расчете на 1 звено глюкозы, равно через 5 дней 0,90, через 25 дней 1,21; в моноацетате I содержание групп CH_3CO и CF_3CO равно соответственно через 5 дней 1,15; 0,55; через 25 дней 1,15; 0,68; в триацетате I содержание групп CH_3CO при обработке II не изменяется. Регенерированная I растворяется в II быстрее, чем нативная, вследствие большей степени кристалличности последней. При действии II на I спектрофотометрически показано ослабление интенсивности полосы поглощения при 2,9 μ (OH), появление и усиление полос при 8,1 μ (=C—O), 5,56 (C=O) 7,4, 12,9 и 13,6 μ (C—F). Первичные группы OH этерифицируются быстрее вторичных. При действии II на целлобиозу (III) р-ция протекает как с I, причем различие в скоростях этерификации первичных и вторичных групп OH меньше вследствие большего числа групп OH на остаток III. При действии II на триацетат I переэтерификация не идет, но при обработке октаацетата III появляются полосы при 5,56; 6,95; 12,95 и 13,6 μ, что указывает на протекание р-ции эфирного обмена. При р-ции II с моноацетатом I различия в скоростях этерификации групп OH не наблюдается из-за высокой степени этерификации первичных групп OH в исходном продукте. Интенсивность полосы поглощения при 5,7 μ (C—O) в процессе обработки не меняется. И. Туторский

54628. **Некоторые свойства тройного сополимера «хлористый винил — этиловый эфир акриловой кислоты — изобутилен». Кубоути, Ямамото, Соно** (鹽化ビニル—アクリル酸エチル—イソブチレン3成分共重合物の二, 三 の性質. 久保内良彦, 山本連, 園靖之助). 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 684—686 (японск.)

Полимеры получают из 100 *г* смеси мономеров полимеризацией в эмульсии в присутствии надсернокислого калия при 50 ± 2° и продолжительности р-ции от 6 до 50 час.; выходы полимера составляют от 7 до 85%. К смеси хлористого винила (I) и этилового эфира акриловой к-ты (II) (80 : 20) добавляют 10, 20 и 30% изобутилена (III), а при соотношении I : II, равном 90 : 10, добавляют 10 и 20% III. Все изученные сополимеры (СП) растворимы в $ClCH_2CH_2Cl$ и нитробензоле, нерастворимы в CH_3OH; в C_6H_6 и ацетоне хорошо растворимы СП с большим содержанием III. При испытании на растяжение при 25—30° наиболее прочным оказался СП из 71% I, 24% II и 5% III (24 часа) (СПа), 374 *кг/см²*. Наибольшее удлинение (1200%) наблюдалось в случае СП из 64% I, 16% II и 20% III с 20% диоактилфталата (IV). СПа обладает наибольшим уд. сопротивлением, равным $8{,}6 \cdot 10^{15}$ *ом. см*, а наименьшим — сополимер из 72% I, 18% II, 10% III (24 часа) с 20% IV, равным $7{,}1 \cdot 10^{13}$ *ом см*. Н. Швецов

53629. **Дегидрогалоидирование поли-α-галоидакрилатов и привитая сополимеризация полученных нена-**

сыщенных полимеров со стиролом. Сайгуса, Мидзути, Ода (ポリハロゲンアクリル酸エステルの脱ハロゲン化およびこれによるグラフト共重合物合成 三枝武夫, 水内晃, 小田良平), 工業化學雜誌 Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 4, 465—468 (японск.)

Поли-α-хлор- (I) и α-бромметилакрилаты (II) частично дегидрогалоидируют при помощи $(C_2H_5)_2NH$ или хинолина. Полученные непредельные галоидсодержащие полимеры (III) присоединяют стирол, который создает «мостики» между линейными полимерами III, и образовавшиеся галоидсодержащие стиролметилакрилатные полимеры (IV) гидролизуют спирт. KOH. Получают K-соли соответствующих полимерных оксикислот (V). Для получения **I** и **II** к метиловому эфиру акриловой к-ты присоединяют Cl_2 или Br_2, обрабатывают полученные эфиры α,β-дигалоидпропионовых к-т хинолином и полимеризуют метиловые эфиры α-хлоракриловой (**VI**) и α-бромакриловой (**VII**) к-т в диоксане. 60 *г* **VI** в 200 *мл* диоксана нагревают при 50° 25 час. с 0.6 *г* перекиси бензоила (**VIII**), получают **I**, выход 98,5%. Из 60 *г* **VII** в 160 или 52 *мл* диоксана с 0,6 или 0,52 *г* **VIII** за 13 или 5 час. получают 76,6 и 69,3% **IIа** или **IIб** соответственно. 3,01 *г* **I** оставляют с 18,3 *г* $(C_2H_5)_2NH$ в 140 *мл* диоксана на 9 дней при 20°, получают **IIIа**, содержащий 12,6% Cl (в **I** 29,4% Cl). При нагревании 6 час. 9,9 *г* **IIб** с 117 *г* хинолина при 60° получают 41,2% **IIIб**, содержащий 36% Br (в **IIб** 48,4% Br). В результате нагревания (6 час., 80° или 17,5 часа, 90°) из 0,3 *г* **IIIа** или **IIIб** в 10 *мл* диоксана с 5 *г* стирола и 0,117 *г* **VIII** получают 53—56% **IVа** или **IVб**. В присутствии динитрила азоизомасляной к-ты выходы **IV** ниже. 1 *г* **IVа** или **IVб** в 10 *мл* диоксана кипятят 15 час. с 0,6 *г* KOH в 4 *мл* спирта и получают **V**. Н. Швецов

54630. Синтез 3,3-*бис*-(хлорметил)-циклооксабутана и его полимеризация. Камбара, Хатано (3,3-ビス(クロロメチル)シクロクサブタンの合成およびその重合. 神原周, 籏野昌弘), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 77—79 (японск.)

К смеси 0,1 моля пентаэритрита и 0,3 моля пиридина в 30 *мл* хлорбензола прибавляют по каплям при 5 ± 5° 0,2 моля $SOCl_2$, на другой день добавляют по каплям еще 0,13 моля $SOCl_2$, перемешивают 2 часа, нагревают 2 часа при 55°, 5 час. при 75° и 20 час. при 135°, добавляют 30 *мл* 2 н. HCl. Разгонкой органич. слоя выделяют трихлоргидрин пентаэритрита (**I**), выход 68,1%, т. кип. 108,6—109°/7 *мм*, т. пл. 63,5—64°. К р-ру 12,4 *г* NaOH в 50 *мл* воды добавляют по каплям р-р 50 *г* **I** в 60 *мл* спирта и затем еще 30 *мл* спирта при охлаждении (лед), затем нагревают 3 часа при 70°, разбавляют осторожно водой, насыщают NaCl, извлекают эфиром, после удаления эфира сушат в токе N_2 (40—50°, 20 час.), разгонкой выделяют 3′,3-*бис*-(хлорметил)-циклооксабутан (**II**), выход 81,2%, т. кип. 80,2—81,5°/10 *мм*, т. пл. 18—19,3°, $n^{20}D$ 1,485. **II** полимеризуется под влиянием катализаторов типа Фриделя — Крафтса. Изучена полимеризация **II** в C_2H_5Br в присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ в зависимости от конц-ии катализатора и времени при 30, 0 и —60°; во всех случаях получены полимеры с высоким коэф. полимеризации, т. пл. 163,8—170,5°, не разлагаются при нагревании в N_2 до 200°. На основании ИК-спектров полимерам придано строение $[-CH_2C(CH_2Cl)_2O-]_n$ Л. Яновская

54631. Полиамиды из тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой кислоты. Влияние тетрагидрофуранового цикла, входящего в цепь молекулы полиамида. Хаяси, Хатихама (テトラヒドロフランジプロピオン酸ポリアミドの性質・ポリアミドの分子鎖中に存在せしめたテトラヒドロフラン環の効果.林泉,八浜義和),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 1, 104—109 (японск.)

Из тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой к-ты и полиметиленаминов $NH_2(CH_2)_nNH_2$ (где $n = 2, 4, 6, 7, 8, 9$ и 10) получены соответствующие полиамиды типа «найлон» (обозначенные как «найлон *n* T») и определены их т-ра плавления, характеристич. вязкость (в *м*-крезоле) и растворимость. Т-ра плавления у полиамида с меньшим четным числом *n* выше, чем у полиамида с соседним большим нечетным числом *n*, подобно тому как это наблюдается у полиамидов, полученных из азелаиновой к-ты; растворимость в CH_3COOH и спирте высокая, независимо от *n*. Получены также смешанные полиамиды из «найлона 6Т» и полиамида из адипиновой или азелаиновой к-ты (66/6Т или 69/6Т соответственно) и изучено изменение т-ры плавления и растворимости от состава. Миним. т-рой плавления и максим. растворимостью обладает смешанный полиамид из 2 молей 66 и 1 моля 6Т. В случае смешанного полиамида 69/6Т не замечено закономерных изменений т-ры плавления и растворимости. Установлено, что механич. свойства, способность окрашиваться, плотность и гигроскопичность волокон, полученных из «найлона 6Т» и «найлона 66/6Т» (содержание 6Т 20 вес.%), были очень хорошими. Тетрагидрофурановые циклы, входящие в полиамидные цепи, улучшают растворимость, гидроскопичность и поглощение красителей. Г. Колесников

54632. Новый тип эфира целлюлозы. Получение и свойства ω-(*п*-аминоацетофенон)-эфира целлюлозы. Мак-Лафлин, Маттон (A new type of cellulose ether. The preparation and properties of the ω-(*p*-aminoacetophenone) ether of cellulose. McLaughlin R. R., Mutton D. B.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 646—656 (англ.)

Различные образцы целлюлозы (древесная пульпа. хлопок, бумага) при различных условиях обрабатывали рядом этерифицирующих агентов с целью получения эфиров целлюлозы, содержащих аминогруппу, способную к диазотированию. В качестве этерифицирующих в-в применяли 2,4-динитрохлорбензол, *п*-нитрохлорбензол, пикрилхлорид, *п*-хлоранилин, *п*-броманилин, хлористый и бромистый *п*-нитробензил, β-(*о*- и *п*-нитрофенил)-этилбромид, γ-(*п*-нитрофенил)-пропилбромид, *п*-амино-ω-хлорацетофенон (**I**) и *п*-нитробензилхлорметилкетон. Из всех этерифицирующих агентов только **I** дает эфир целлюлозы с достаточно высокой степенью замещения (0,35) и удовлетворительными физ. свойствами. Для приготовления ω-(*п*-аминоацетофенон)-эфира целлюлозы (**II**) 10 *г* целлюлозы (**III**) пропитывают 20%-ным р-ром NaOH, отжимают до модуля 3 и затем дважды промывают спиртом. Обработанную таким образом **III** смешивают с 400 *мл* спирта, содержащего 15 *г* **I**, и кипятят 8 час.; светло-желтый волокнистый продукт отфильтровывают и промывают поочередно ацетоном и водой. **II** отличается по растворимости от **III**, устойчив к кислотному и щел. гидролизу, диазотируется и сочетается с образованием целлюлозоазокрасителей, ксантогенируется и прядется. **II** окрашивается кислотными красителями, нитрованием может быть переведен в производные, растворимые в органич. р-рителях; после сочетания диазотированного **II**, напр., с β-нафтолом, его можно затем карбоксиметилировать и получить окрашенные водорастворимые производные **III**. Т. Макарова

54633. Некоторые целлюлозные эфиры хлорированных алифатических кислот. Фуруя, Асикари (二, 三のハロゲン化脂肪酸纎維素エステル 古谷進, 芦刈信幸), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 738—740 (японск.)

Проведено ацетилирование целлюлозы (I) посредством $(CH_2ClCO_2)O$ (II), $(CCl_3CO)_2O$ (III), $(CH_3CHClCO)_2O$ (VI) и $(CH_2ClCH_2CO)_2O$ (V). В случае II процесс проводят перемешиванием при 38° смеси 1 *г* I, 10 *г* II и 10 *г* C_6H_5Cl в присутствии 0,06 *мл* H_2SO_4 в течение 12 час.; получают 1,2 *г* хлорацетилцеллюлозы (очищена переосаждением из диоксана) с содержанием Cl 26,7%. Ацетилирование I посредством III проходит без катализатора в отсутствие р-рителя или в ацетоне; в зависимости от т-ры (45 или 90°) и длительности р-ции (2—14 час.) получают разнообразные трихлорацетилцеллюлозы (степень ацетилирования 45—54%) с содержанием Cl от 10,1% до 24,8%. Ацетилирование I посредством IV и V проходит в C_6H_5Cl в присутствии H_2SO_4 при 50° (12 и 6 час., соответственно) и приводит к образованию 0,07 *г* (из 0,15 *г* I) α-монохлорпропионилцеллюлозы с содержанием Cl 15,7% и 0,7 *г* (из 1 *г* I), β-хлорпропионилцеллюлозы с содержанием Cl 14,4%. К 23 *г* мелких кусочков Na в 200 *мл* безводн. эфира прибавляют по каплям р-р 94 *г* $CH_2ClCOOH$ в 200 *мл* безводн. эфира, перемешивают несколько часов, получают $CH_2ClCOONa$, выход 86%. К 100 *г* $CH_2ClCOONa$ добавляют по каплям 97 *г* $CH_2ClCOCl$, разгонкой выделяют II, выход 62%, т. кип. 220—222°, т. пл. 46° (из бзл.-лигр.; 2 : 1). 74 *г* пропионовой к-ты хлорируют в УФ-свете при 50 ± 2°, разгонкой выделяют $CH_2CHClCOOH$, выход 60%, т. кип. 67—70°/2 *мм*, т. пл. 39°. Из $CH_3CHClCOONa$ и $CH_3CHClCOCl$ получают IV, выход 4%, т. кип. 125—127°/8 *мм*. К 200 *г* CH_2ClCH_2COOH в 600 *мл* безводн. C_6H_6 добавляют 38 *г* Na, затем по каплям 166 *г* CH_2ClCH_2COCl; перегонкой выделяют V, выход 36%, т. кип. 73°/10⁻² *мм*, т. пл. 25°.

Л. Яновская

54634. Химия гуминовых кислот. Флайг, Шульце, Кюстер, Бирганс (Zur Chemie der Huminsäuren. Flaig W., Schulze H., Küster E., Biergans H.), Landbouwkund. tijdschr., 1954, 66, № 5/6, 392—407 (нем.)

Обзор работ, посвященных изучению строения гуминовых к-т, их образованию в природе и синтезу. Библ. 29 назв.

Г. Колесников

54635. Кинетика и механизм реакций в присутствии тонких пленок нелетучих кислот. О кинетическом уравнении полимеризации изобутилена на фосфорной кислоте. Чирков Н. М., Винник М. И., Докл. АН СССР, 1954, 99, № 5, 823—826

Скорость полимеризации изобутилена при 40—90° и давл. *p* 40—60 *мм* рт. ст. на фосфорнокислотном катализаторе описывается ур-нием $w = Aa^2p^2/(1 + ap)^2$, где A и a — параметры, пропорциональные кол-ву фосфорной к-ты и кислотности среды соответственно. Температурные зависимости $\lg A = 16{,}21 - 4515/T$ и $\lg a = -11{,}5 + 2910/T$ (для катализатора, содержащего 72% P_2O_5) характеризуются теплотами $E_A = 20{,}7$ и $E_a = -13{,}35$ *ккал/моль* соответственно. При $w = Aa^2p^2$ эффективная энергия активации $E_{эф} = E_A + 2E^a = -6$ *ккал/моль*. При $w = A$ (нулевой порядок) $E_{эф} = E_A$. Величина E_A принимается за истинную энергию активации процесса.

М. Винник

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты.** Определение молекулярного веса белков 54071. Вязкоэластические св-ва поливинилового спирта 56141. Кинетика р-ций уравновешивания линейных метилполисилоксанов 53965. Длина цепей и кривая распределения: природной целлюлозы 56084; искусственного шелка 56143. Прибор для изучения м ханич. св-в полимеров 54851.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

54636. Современные успехи и проблемы аналитической химии. Алимарин И. П., Завод. лаборатория, 1957, 23, № 2, 131—135

54637. Исследование соосаждения следов меди с 8-оксихинолинатами некоторых металлов. Маменко А. У., Чуйко Н. Т. (Дослідження співосадження слідів міді з 8-оксихінолінатами деяких металів. Маменко А. У., Чуйко В. Т.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. ін-т, 1956, 8, 109—112 (укр.)

При осаждении 0,5 ммоля Pb из 100—700 *мл* р-ра, содержащего 10 γ Cu и 12 ммолей CH_3COONa, избытком (1,5 ммоля) сернокислого 8-оксихинолина кол-во выпавшего в осадок Pb уменьшается с увеличением объема р-ра (от 76% из 100 *мл* до 52% из 500 *мл* р-ра). В такой же последовательности уменьшается кол-во Cu в осадке. Совместно с 8-оксихинолинатами Ni и Zn, которые в аналогичных условиях и при увеличении объема до 1—2 *л* практически полностью осаждаются, Cu количественно переходит в осадок. На основании результатов опытов сделано предположение, что в определенных условиях Cu увлекается в осадок путем соосаждения в результате поглощения ионов или атомов Cu осадком, а не вследствие совместного осаждения, несмотря на то, что конц-ия Cu превышает величину растворимости оксихинолината Cu, вычисленную из величины его произведения растворимости ($4{,}2 \cdot 10^{-24}$). В качестве коллекторов (носителей) в подобных случаях следует применять наименее растворимые 8-оксихинолинаты металлов.

В. Чуйко

54638. Соосаждение йодатов редкоземельных элементов с йодатом тория из гомогенного раствора. Шейвер (Coprecipitation of rare earth iodates with thorium iodate precipitated from homogeneous solution. Shaver Kenneth J.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 2015—2019 (англ.)

Для осаждения йодатов использован ранее описанный метод (РЖХим, 1954, 46822). Степень соосаждения редкоземельных элементов (РЗЭ) с йодатом Th определяли с помощью радиоактивных индикаторов. При осаждении 99,96% Th из р-ра, содержащего 10 *мг* Th и 10 *μкюри* соответствующих изотопов РЗЭ без носителя, соосаждается 0,61% La, 0,53% Pm и 0,088% Y. Поскольку введение 15 *мг* РЗЭ в качестве носителей практически не сказывается на захвате РЗЭ осадком $Th(JO_3)_4$, автор объясняет соосаждение не адсорбцией, а изоморфным замещением атомов Th в решетке йодата на атомы РЗЭ. Соосаждение РЗЭ подчиняется закону Хлопина. Степень соосаждения РЗЭ уменьшается с понижением ионного радиуса соосаждающейся примеси. Приведены данные по степени соосаждения La, Pr, Pm, Eu, Y и Sc.

Н. Полянский

54639. Весовое определение моногидрата тиосульфата бария. Лудекенс, Силва (Gravimetric assay of barium thiosulfate monohydrate. Ludekens W. L. W., Silva N. R. de), Chemist Analyst, 1956, 45, № 3, 77 (англ.)

Для определения чистоты $BaS_2O_3 \cdot H_2O$, используемого в качестве стандарта в йодометрии, предложен весовой метод, состоящий в окислении $S_2O_3^{2-}$ до SO_4^{2-} избытком бромной воды и последующем определении SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$. К р-ру 0,12—0,15 *г* $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ в ~250 *мл* дистил. воды прибавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра $BaCl_2$, нагревают до 80° и прибавляют по каплям (1 капля в сек) при непрерывном размешивании бромную воду до полноты осаждения $BaSO_4$ (~ 30 *мл* 3%-ного р-ра Br_2); выдерживают при 80° 2—4 часа, фильтруют, прокаливают и определяют $BaSO_4$ обычным путем. Стандартное отклонение 0,03%. А. Зозуля

54640. Определение свободной кислоты в квасцах. Верма, Бхучар, Тхераттил, Рай (Determination of free acid in alums. Verma M. R., Bhuchar V. M., Therattil K. J., Rai Jitendra), ISI Bull., 1956, 8, № 3, 87—89 (англ.)

Определение свободной к-ты (СК) в р-рах $Al_2(SO_4)_3$, $KAl(SO_4)_2$ и $FeAl(SO_4)_3$ основано на титровании 0,5 н. р-ром NaOH избыточного, против стехиометрического, кол-ва H_2SO_4, остающегося в р-ре после связывания всего Al в комплексный анион AlF_6^{3-} (обработка исследуемого р-ра избытком 50%-ного р-ра KF). Методом потенциометрич. титрования установлен pH р-ра в точке нейтр-ции и подтверждено, что эта величина pH совпадает с pH перехода окраски индикатора фенолфталеина (I), который обычно и применяют при определении СК в указанных солях. Установлено также, что смешанный индикатор (СИ) феноловый красный + метиловый синий (1 капля 0,1%-ного спирт. 1-го и 2 капли 0,02%-ного водн. р-ра 2-го индикатора на каждое титрование), имея переход окраски в той же области pH, что и **I**, обладает по сравнению с **I** рядом преимуществ. Переход окраски у СИ от зеленой к фиолетово-синей более резок и отчетлив, чем у **I**, и в отличие от **I** происходит мгновенно, без задержки и ослабления интенсивности. Отмечено, что р-ры $KAl(SO_4)_2$ имеют не кислую, а щел. р-цию, т. е. содержат не избыток, а недостаток СК по сравнению со стехиометрич. кол-вом. А. Горюнов

54641. Определение титра серной кислоты при помощи металлического магния. Квецинский, Малишевская (Nastawianie miana kwasu siarkowtgo na magnez. Kwieciński R., Maliszewska H.), Roczniki nauk rol., 1955, **A72**, № 2, 365—369 (польск.; рез. англ., русск.)

Растворяют определенное кол-во металлич. Mg в анализируемой H_2SO_4 и оттитровывают избыток H_2SO_4 р-ром NaOH по фенолфталеину без нагревания. Вычитанием кол-ва H_2SO_4, найденного титрованием р-ром NaOH, из кол-ва H_2SO_4, использованного для растворения Mg, находят кол-во H_2SO_4, связанное с Mg. Точность метода зависит от чистоты используемого металлич. Mg. R. Moraczewski

54642. Смешанный индикатор для титрования фосфорной кислоты. Верма, Агарвал (A mixed screened indicator for titration of phosphoric acid. Verma M. R., Agarwal K. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 12, B701—B703 (англ.)

Для приготовления индикатора смешивают: 1 ч. 0,1%-ного водн. р-ра метилового оранжевого + 3 ч. 0,1%-ного спирт. р-ра фенолфталеина + 1 ч. 0,1%-ного водн. р-ра ксилолцианола FF. Р-р индикатора имеет розовую окраску при pH 4,15, от серой до желтовато-зеленой при pH < 4,50—8,85 и розово-фиолетовую при pH > 9,05. Для определения H_3PO_4 к 10 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 2—3 капли индикатора и титруют стандартным р-ром щелочи, свободной от CO_2. Появление сначала зеленой, затем розово-фиолетовой окраски соответствует нейтр-ции соответственно 1-го и 2-го ионов водорода H_3PO_4. При титровании H_3PO_4 в присутствии сильной к-ты изменение окраски от розово-фиолетовой к зеленой отвечает нейтр-ции сильной к-ты и 1-го иона водорода H_3PO_4, а возникновение розово-фиолетовой окраски при дальнейшем титровании соответствует нейтр-ции 2-го иона водорода H_3PO_4. Из полученных данных можно вычислить конц-ии H_3PO_4 и сильной к-ты. А. Зозуля

54643. Титрование в неводной среде. Пошгаи-Ковач (Titrálások vízmentes közegben. Posgayné Kovács Edit), Gyógyszerész, 1956, **11**, № 1, 5—7 (венг.)

Краткий обзор методов титрования оснований в неводн. р-рителях. Библ. 6 назв. И. Амбруш

54644. Титриметрическое определение цианида и никеля в присутствии оксима резацетофенона как индикатора. Бхатки (Volumetric determination of cyanide and nickel with resacetophenone oxime as an indicator. Bhatki K. S.), Analyst, 1957, **82**, № 970, 24—26 (англ.)

Р-р KCN разбавляют до ~75 *мл*, прибавляют 10 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и титруют стандартным р-ром сульфата никеля-аммония в присутствии 5—10 капель р-ра 2 *г* оксима резацетофенона в 100 *мл* 40%-ного C_2H_5OH. В конечной точке появляется зеленовато-желтый осадок или муть. Для определения к анализируемому р-ру прибавляют разб. р-р Na_2CO_3 до появления слабой мути, CH_3COOH до просветления р-ра и 10 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Затем прибавляют избыток титрованного р-ра KCN (до растворения образовавшегося осадка). Избыток KCN титруют стандартным р-ром соли Ni. Определению Ni мешают Co, Cu, Zn и некоторые другие металлы, образующие цианидные комплексы. В. Сазанова

54645. Безводные метанол и пиридин для приготовления реактива Карла Фишера. Эберпус, Ковальский (Wasserfreies Methanol und Pyridin für Karl-Fischer-Lösung. Eberius E., Kowalski W.), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 3, 75—76 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обезвоживание метанола (I) и пиридина (II) основано на р-ции SO_2 с водой и Br_2 (или Cl_2). Готовят вспомогательные р-ры введением в **I** 40—60 *г/л* SO_2 (р-р А), а в **II** — 50—80 *г/л* SO_2 (р-р Б). При обезвоживании **I** к нему добавляют 200 *мл* р-ра А и при перемешивании по каплям жидкий Br_2 до появления слабой коричневой окраски (вместо Br_2 можно вводить Cl_2, в этом случае для определения конечной точки добавляют 0,5 *г* Br_2 и J_2). На 1 *г* воды расходуется 1,8 *г* SO_2 и 4,5 *г* Br_2 (или 2,0 *г* Cl_2). Не вступившая в р-цию SO_2 и образовавшиеся продукты р-ции не мешают при дальнейшем использовании реактива. При обезвоживании **II** к нему добавляют р-р Б и в дальнейшем поступают, как указано выше. При немедленном применении реактива к смеси 530 *г* **I** + 265 *г* **II** или 670 *мл* **I** + 270 *мл* **II** добавляют р-р Б и Br_2 (или Cl_2). Затем приливают 45 *мл* жидкой SO_2 и в охлажд. жидкости растворяют 84 *г* J_2. Содержание воды в этом случае падает до 0,005%. М. Пасманик

54646. Обоснование избирательного действия диметилглиоксима как реактива в весовом анализе. Шарп, Уэйкфилд (The basis of the selectivity of dimethylglyoxime as a reagent in gravimetric analysis. Sharpe A. G., Wakefield D. B.), J. Chem. Soc., 1957 Jan, 281—285 (англ.)

Изучением поглощения ИК-излучения и дифракции рентгеновских лучей комплексами Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Co^{2+} с диметилглиоксимом (I) и его производными подтверждена высказанная ранее Ранделем точка зрения о том, что растворимость подобных комплексов обусловлена образованием связи между атомами металла в плоских молекулах комплекса, рас-

положенных одна над другой (приведена структура комплекса). Подобную структуру имеют производные Ni^{2+}, Pd^{2+} и Pt^{2+}. Комплекс Cu^{2+} обладает несколько отличной структурой, а комплекс Co^{2+} имеет 2 связанные молекулы воды и октаэдрич. симметрию. В комплексах Co^{2+} и Cu^{2+} отсутствует связь между атомами металла, чем и обусловливается их хорошая растворимость. Водородная связь между молекулами во всех случаях одинаково прочна, что подтверждено определением межатомных расстояний. Производные метилэтилглиоксима Pd^{2+} и Pt^{2+} более растворимы, чем производное I, что связано с увеличением расстояния между атомами металла (доказано измерением параметров решетки). Для всех указанных комплексов измерены параметры кристаллич. решетки.
Р. Моторкина

54647. Комплексы дитизона с оловоорганическими соединениями. Фотометрическое определение соединений диэтилолова и триэтилолова. Олридж, Кример (Organo-tin-dithizone complexes. Aldridge W. N., Cremer Jill E.), Analyst, 1957, **82**, № 970, 37—43 (англ.)

При взбалтывании р-ра соединений диэтилолова (I) с хлороформным р-ром дитизона (II) в присутствии CCl_3COOH образуется комплекс, обладающий λ (макс.) при 510 *мμ*; соединения триэтилолова (III) не дают аналогичной р-ции. В среде боратного буферного р-ра (pH 8,4) как I, так и III с II образуют комплексы с λ (макс.) соответственно при 485 и 440 *мμ*. При 510 *мμ* светопоглощения р-ров II и комплекса II с III совпадают, при 610 *мμ* (λ (макс.) II) светопоглощение комплексов незначительно. Коэф. распределения между боратным буферным р-ром и $CHCl_3$ для I и III соответственно равны ~50 и 0,13. На основе полученных результатов разработан метод спектрофотометрич. (при 510 и 610 *мμ*) определения I и III в их смесях, основанный на различной экстрагируемости I и III в $CHCl_3$ и образовании комплексов с II. Помехи, вызываемые присутствием других металлов, устраняют введением комплексона III в боратный буферный р-р.
И. Рысс

54648. Диаллилдитиокарбамидгидразин как аналитический реактив. Часть I. Определение меди, никеля, цинка и свинца и разделение их в бинарных смесях. Часть II. Определение меди, цинка и никеля в присутствии железа и урана. Датт, Сен-Сарма (Diallyldithiocarbamido-hydrazine as an analytical reagent. Part I. Determination of copper, nickel, zinc and lead and separations of their binary mixtures. Part II. Determination of copper, zinc and nickel in the presence of iron and uranium. Dutt N. K., Sen Sarma K. P.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 1, 21—24; № 2, 102—104 (англ.; рез. нем., франц.)

I. Диаллилдитиокарбамидгидразин (I) в спирт. р-ре количественно осаждает на холоду Cu (pH 2,5—3,5), Pb (pH 5—6) и при нагревании на водяной бане Zn (pH 7,5—8,6) и Ni (pH 8—9). Состав осадков после промывания ацетоном (осадок Cu — метиловым спиртом) и высушивания при 105° выражается ф-лами: $Pb(C_8H_{12}N_4S_2)$, $Zn(C_8H_{12}N_4S_2)$, $Ni(C_8H_{12}N_4S_2)\cdot{}^1/_2H_2O$ и $Cu(C_8H_{12}N_4S_2)$. I применяют для индивидуального определения Cu, Pb, Ni и Zn и для анализа смесей Cu—Ni, Cu—Zn, Cu—Pb.
Н. Чудинова

II. Cu, Zn и Ni количественно осаждают с помощью I в присутствии небольших кол-в Fe и U; Cl^- и NO_3^- не мешают. Метод применим для анализа латуней и монель-металла.
В. Сазанова

54649. Замещенные (этил, метил, бензил) рубеановодородные кислоты как колориметрические реактивы. Ксавьер, Рай (Substituted (ethyl, methyl and benzyl) rubeanic acids as colorimetric reagents. Xavier J., Ray P.), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 11, 694—695 (англ.)

Диэтил-(I), диметил-(II) и дибензил рубеановодородную (III) к-ты используют для капельного открытия Cu, Co, Ni и Pd, а также для их фотометрич. определения. Смешивают равные объемы 0,1%-ного спирт. р-ра I или II и 0,25 н. NaOH; при определении Co и Ni к исследуемому р-ру добавляют 2 *мл* этого р-ра (в случае Pd 1 *мл*) 5 *мл* пиридина и разбавляют водой до 25 *мл*. При определении Co к р-ру предварительно добавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COONa. Интенсивность оранжево-желтой окраски Co с I и II измеряют при 395 *мμ*. Чувствительность р-ции с I 0,025 γ/*мл* Co, с II 0,03 γ/*мл* Co. Комплекс Ni с II окрашен в желто-пурпурный цвет; чувствительность 0,03 γ/*мл* Ni при 480 *мμ*. Развитие окраски с I задерживается в присутствии избытка щелочи; чувствительность 0,03 γ/*мл* Ni при 490 *мμ*. Желтый комплекс Pd с II фотометрируют при 395 *мμ*; чувствительность 0,05 γ/*мл* Pd. Комплексы Cu, Co, Ni, Pd с III и Cu с I и II не имеют практич. применения вследствие малой растворимости в пиридине и воде.
Н. Чудинова

54650. Использование пространственных помех для синтеза селективных реактивов из 2,4,6-тринитрофенолов. Мур, Лалли, Андерсон, Брейди, Мак-Лафферти (The application of steric hindrance to the synthesis of selective reagents from the 2,4,6-trinitrophenols. Moore Carl E., Lally Mary M., Anderson Robert L., Brady John L., McLafferty John J.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 1, 1—3 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследовано осаждение NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pb^{2+} и Ag^+ 3- и 3,5-замещенными (метил-, этил-, изопропил-, диметил-, метилэтил-, метилпропил-) пикриновыми к-тами. Максим. селективностью обладают соединения с наибольшими пространственными помехами.
Н. Чудинова

54651. Капельные реакции на фильтровальной бумаге для идентифицирования некоторых химических соединений и веществ, встречающихся в растениях. Рахман, Кассем (Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier zur Identifizierung einigen chemischen Substanzen und Pflanzeninhaltsstoffen. Rahman Abdel Aziz A., Kassem Aly A.), Arch. Pharmazie, 1956, **289**/61, № 6, 281—283 (нем.)

Описаны чувствительные цветные капельные р-ции р-ров J_2 в KJ с большим числом естественных и искусств. фармацевтич. активных в-в. Метод идентифицирования заключается в параллельном проведении 2 капельных р-ций для каждого из исследуемых в-в с р-рами J_2 различной конц-ии. При этом в зависимости от конц-ии J_2 в р-ре реактива для одного и того же в-ва получаются пятна имеющие или различные тона или различные оттенки одного и того же тона в определенной комбинации. Характер же комбинации тонов и оттенков является функцией индивидуального в-ва. Применяют каждый раз свежеприготовленные р-ры J_2 в KJ следующего состава: р-р № 1 3 *г* J_2 + 10 *г* KJ + вода до 100 *мл*; р-р № 2 0,1 *г* J_2 + 0,1 *г* KJ + вода до 100 *мл*; р-р № 3 5 *г* J_2 + + 10 *г* KJ + вода до 100 *мл*. Р-ции проводят на фильтровальной бумаге ватман № 1, нанося с помощью пипетки Пастера 1 каплю ≤ 1%-ного р-ра исследуемого в-ва и после высыхания пятна 1 каплю р-ра реактива. После нанесения р-ра № 1 окраска пятна развивается за 2 мин., после нанесения р-ра № 3 — за 20 мин. Чувствительность р-ций, выраженная через конц-ию исследуемого р-ра, при которой еще наблюдается положительная р-ция, колеблется для различных в-в в пределах 0,01—0,5%. Метод позволяет идентифицировать следующие в-ва: стрихнин или его хлоргидрат, бруцин, кодеин или его фосфат, дионин,

морфин, дикодид, дилаудид, эйкодал атропин или его сульфат, гиосциамин или его бромгидрат, бромгидраты скополамина и гоматропина, хлоргидрата эметина, цефелина и кокаина, колхицин, салицилат эзерина, сульфат спартеина, кхеллин, виснагин, глюкозид кхеллола, бергаптен, императовин и ксантоксин. Кхеллинон, виснагинон и кхеллол не дают цветных р-ций.

А. Горюнов

54652. К капельной колориметрии с использованием кольцевой воздушной бани Вейса. Стивен (Contribution to spot colorimetry using the Weisz ring oven. Stephen William I.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1540—1543 (англ.; рез. нем., франц.)

Полуколичественный метод капельного анализа с применением кольцевой колориметрии (РЖХим, 1955, 46083) распространен на ряд новых элементов: Al, Be Cd, Mg, K и Zn. Стандартные шкалы для сравнения готовят путем последовательного нанесения на кружки фильтровальной бумаги ватман № 40 (диам. 5,5 *см*) с помощью самонаполняющейся капиллярной пипетки емк. ~1,5 *мл* 1, 2, 4, 6, 8 и 10 капель соответствующих стандартных р-ров хлоридов, содержащих 0,1 *мг/мл* Al, Be, Cd, Mg и Zn и 0,3 *мг/мл* K. Для проявления кольцевых зон применяют следующие реактивы: для Al 0,1%-ные р-ры ализаринового красного S (красное кольцо) или хинализарина (фиолетовое кольцо) в 2 н. NH_4OH; для Be р-р 0,05 *г* хинализарина в 100 *мл* 0,1 н. NaOH; для Cd насыщ. водн. р-р H_2S с последующим переводом желтого CdS в черный Ag_2S; для Mg р-р 0,05 *г* хинализарина в 100 *мл* 0,1 н. NaOH (голубое кольцо); для K 1%-ный р-р гексанитродифениламината Na и для Zn 1%-ный р-р $K_4Fe(CN)_6$ плюс насыщ. р-р 3,3'-диметилнафтидина в 1 н. HCl (пурпурное кольцо). За исключением последней шкалы для Zn все сравнительные шкалы весьма устойчивы. Однако и у шкалы Zn заметное ослабление окраски колец наступает лишь через **~24 часа.** Метод быстр, прост и точен. Погрешность результатов при конц-ии указанных элементов в исследуемом р-ре 0,10—0,75 *мг/мл* составляет в большинстве случаев лишь ± 5%.

А. Горюнов

54653. Хроматографическое разделение с использованием в качестве растворителей смесей фенол-метанол-соляная кислота. Применение указанных растворителей для разделения щелочных металлов. Маги, Хедридж (Chromatographic separations in phenol-methanol-hydrochloric acid solvents, with special reference to the alkali metals. Magee Robert J., Headridge James B.), Analyst, 1957, 82, № 971, 95—101 (англ.)

Установлено, что при 30—35%-ном содержании CH_3OH в смеси фенол-CH_3OH-конц. HCl достигается разделение K, Rb, Cs и Li, но отделения Na от K не происходит. Для полного разделения ионов щел. металлов и NH_4^+ пригоден метод 2-мерной хроматографии на бумаге с применением в качестве р-рителей смеси CH_3OH-*н*-C_4H_9OH (70 : 30) (разделение K^+, Na^+, NH_4^+ и Li^+) и фенол (I)-CH_3OH-конц. HCl (разделение K^+, Rb^+ и Cs^+). Для быстрого и грубого разделения хлоридов Li, Na, K, Rb, Cs и NH_4^+ можно пользоваться смесью I-CH_3OH-конц. HCl (57,5 : 22,5 : 20). Значения R_f для K 0,08—0,14, Na 0,09—0,13, Rb 0,15—0,20, NH_4^+ 0,23—027, Li 0,27—0,32, Cs 0,33—0,40. В качестве адсорбента применяют бумагу ватман № 4. Для обнаружения и определения 0,25—10 *μм* Li и 0,1—10 *μм* Na используют р-р цинкуранилацетата, для обнаружения и определения 0,1—10 *μM*, K, Rb и Cs и 0,25—10 *μM* NH_4^+ — р-р $Na_2PbCo(NO_2)_6$. До 10 *μM* металлов подгруппы 1 А не мешают. Для разделения Al, Ga, In, Ti и Zn и Ti, Zn и Fe употребляют смесь I-CH_3OH-конц. HCl (50 : 20 : 30).

Т. Леви

54654. Ионообменное разделение на химически модифицированной целлюлозе. Кембер, Уэлс (Ion-exchange separations on chemically modified cellulose. Kember N. F., Wells R. A.), Nature, 1955, 175, № 4455, 512—513 (англ.)

Описано применение фосфорилированной бумаги из хлопчатобумажной ткани для хроматографич. разделения катионов. Для разделения анионов использована бумага, обработанная 2-аминоэтилсерной к-той. Показана также возможность хроматографирования катионов на колонках с фосфорилированной бумажной массой.

И. Резис

54655. Анализ неорганических ионов методом хроматографии на бумаге. I. Хань Вэй-пинь (無機离子紙上色層分析(一). 韓維屏), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 1, 20—24 (кит.)

Изучен хроматографич. анализ на бумаге катионов третьей аналитич. группы. При использовании бумаги, пропитанной золем $Al(OH)_3$, получен следующий адсорбционный ряд: $Fe^{3+} \geqslant Cr^{3+} > Zn^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} \geqslant Mn^{2+}$. Обработкой хроматограмм соответствующими реактивами можно обнаружить все 6 катионов. Fe^{3+} и Cr^{3+} обнаруживаются при проявлении 6 н. р-ром $(NH_4)_2S$ в виде темно-зеленого и зеленого пятен соответственно. Co^{2+} обнаруживают при помощи α-нитрозо-β-нафтола, Ni^{2+} — при помощи диметилглиоксима, а Mn^{2+} — при помощи $NaBiO_3$. Присутствие Cr^{3+} доказывают обработкой хроматограммы 3%-ной H_2O_2 и 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. Zn^{2+} открывают по желтой флуоресценции, которая возникает при облучении хроматограммы; обработанной 1%-ным спирт. раствором оксихинолина, УФ-лучами.

Сун Ин-чжу

54656. Хроматография на бумаге неорганических веществ. XXIV. Применение метода хроматографии на бумаге для разделения и открытия таллия, железа, титана и циркония и для их систематического анализа. XXV. Применение метода хроматографии на бумаге для разделения и открытия цинка, бериллия и алюминия и для их систематического анализа. Харасава, Сакамото (無機ペーパークロマトグラフィーに關する研究. 第24報. タリウム, 鉄, チタン, ジルコニウムの分離, 検出とこれらの系統的分析法への適用について, 第25報. 亜鉛, ベリリウム, アルミニウムの分離および認知とそれらの系統的析法への適用について. 原澤四郎, 坂本隆), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 165—168; 168—171 (японск.)

Сообщение XXIII см. РЖХим, 1957, 8378.

54657. Расчет отбора фракций при колоночной хроматографии с применением порошка целлюлозы. Сано (Cellulose 粉末(濾紙粉末)に依る Columchromatography に關する考案. 求むる分劃の採取法. 佐野勇), 生化學, Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1955, 27, № 3, 198 (японск.)

54658. Опыты хроматографического разделения смесей легко летучих газов. Венке (Versuche zur chromatographischen Analyse von Cemischen leichtflüchtiger Gase. Wencke Karla), Chem. Technik, 1956, 8, № 12, 728—730 (нем.)

Проведены опыты разделения смесей N_2, CO, CH_4 и CO_2 в U-образной хроматографич. колонке диам. 6 *мм*, содержащей слой активного угля длиной 70 *см*. Компоненты после разделения определяли по методу, основанному на измерении теплопроводности с применением W-проволоки (сопротивление 5 *ом*) Для вымывания H_2 применяют N_2, для определения N_2 и CO лучше использовать H_2. Определение скорости газа производят при помощи дифференциального манометра (измеряют скорость подъема пузырьков мыльного р-ра в калиброванной трубке) (РЖХим,

1955, 51625). N_2 и CO полностью разделить не удается, но по высоте пиков хроматограммы можно определить точное их содержание. На примере анализа буроугольного газа показано, что результаты хроматографич. анализа хорошо совпадают с данными, полученными на приборе Орса. Б. Анваер

54659. Газо-жидкостная хроматография в аналитической лаборатории пластмасс. Хаслам, Джефс (Gas-liquid chromatography in a plastics analytical laboratory. Haslam J., Jeffs A. R.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 1, 24—32 (англ.)

Описаны способы решения нескольких аналитич. задач, важных для пром-сти пластмасс, методом газо-жидкостной хроматографии: определение примесей CH_3OH и метил-α-гидроксиизобутирата в синтетич. метилметакрилате, примесей стирола, метилакрилата и этилметакрилата в продуктах деполимеризации сополимеров и примесей воды, метилакрилата, метилпропионата, диацетила и метилизобутирата в продуктах деполимеризации полиметилметакрилата. Приведены примеры идентификации компонентов смешанных р-рителей, остающихся в полимерных клеющих в-вах: разделение CH_2Cl_2 и $CHCl_3$, этилацетата и ацетона, толуола и легкого бензина. Применением динонилсебацината в качестве неподвижной жидкой фазы осуществлено определение малых кол-в метилциклогексана в легких нефтяных фракциях (60—80°). В. Анваер

54660. Электрохроматография при разделении неорганических ионов. Разделение драгоценных металлов. Меджумдар, Чакрабарти (Electro-chromatography in the separation of inorganic ions. Separation of precious metals. Majumdar Anil Kumar, Chakrabartty Madan Monan), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 1, 9 (англ.)

Выполнено электрохроматографич. разделение Pt, Pd, Os, Ru, Rh, Ir и Au на полосках бумаги шириной 1 *см*; в качестве электролитов употребляли 0,1 н. р-ры H_2SO_4, NH_4Cl, NaCl, KCl, KJ, тартрата Na-K, цитрата Na (нейтр. р-р), $Na_2S_2O_3$, $CS(NH_2)_2$ (pH ~ 5), KBr, NaBr и CH_3COONH_4; ток пропускали 5 час.; напряжение поддерживали на уровне 150 *в*. Удовлетворительное разделение достигнуто при нанесении на бумагу 0,01 *мл* 4-компонентной смеси ионов $Pd(2+)$, $Pt(4+)$, $Ir(4+)$, $Rh(3+)$, $Ru(3+)$, $Os(4+)$ и $Au(3+)$; приведены электрохроматографич. ряды ионов для указанных электролитов. Т. Леви

54661. Выделение и очистка флукозилтиомочевины. Хроматография флукозилтиомочевины. Маэкава, Исимото (グルコシルチオ尿素の純離とそのペーパークロマトグラフイー. 前川一之, 石本京子), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 999—1001 (японск.)

54662. Новый метод титриметрии с использованием поляризованных платиновых электродов. «Поляровольтрия». Валиш (Nouvelle méthode de titrimétrie à l'aide d'électrodes de platine polarisées la «polarovoltrie». Walisch), Chim. analyt., 1957, 39, № 2, 63—66 (франц.)

Метод титриметрии с поляризованными Pt-электродами (РЖХим, 1956, 68617; 1957, 4962) («поляровольтрия») применен для ацидиметрич. титрования HCl, CH_3COOH и $H_2C_2O_4$ р-ром NaOH, перманганотометрич. титрования KJ, хроматометрич. титрования $(CH_3COO)_2Pb$, йодометрич титрования $Na_2S_2O_3$, аргентометрич. титрования галогенидов и титрования $(CH_3COO)_2Pb$ р-ром $H_2C_2O_4$. Возможно использование метода поляровольтрии для определения воды по методу К. Фишера и для дифференциального титрования диацетонового спирта р-ром $NH_2OH \cdot HCl$. Приведена схема автоматич. титриметра; отмечены преимущества метода. Т. Леви

54663. Применение спектров для анализа веществ. Кульетт (Interpretation of spectra for the analysis of matter. Coulliette J. Horace), Trans. Southeast. Semin. Spectroscopy, 1954, 8, № 9, 19—26 (англ.)

54664. Спектральный анализ по методу испарения. III. О роли «носителя» при спектральном анализе урана. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Кунд Г. Г., Фраткин З. Г., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 1, 28—33.

При определении примесей в окислах урана в США вносят в пробу «носитель» — Ga_2O_3, который, по утверждению авторов метода, облегчает испарение примесей и тем самым повышает чувствительность анализа (Scribner B. F., Mullin H. R., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1946, 37, 369). На основании экспериментов, поставленных для выяснения действительной роли Ga_2O_3, выяснено, что испарение примесей из основы при хорошо подобранных условиях протекает полностью без добавления носителя и присутствие последнего не содействует испарению. Наличие Ga повышает чувствительность определения некоторых элементов, но не за счет облегчения испарения, а в результате влияния на плазму дугового разряда. При искровом разряде присутствие Ga снижает чувствительность анализа. Учитывая усложнение анализа при добавлении «носителя» и опасность внесения загрязнений, не рекомендуется делать добавки Ga_2O_3 в эталоны и пробы. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 47254. Г. Кибисов

54665. Спектральный анализ плавленых сварочных флюсов. Куделя Е. С., Автомат. сварка, 1957, № 1, 73—76

С целью частичного уменьшения влияния возможного несоответствия валового состава проб сварочных флюсов и эталонов, пробы брикетируют с порошком угля или Cu. Тонкоизмельченную навеску 0,5 *г* пробы перемешивают с 1,5 *г* порошка Cu и прессуют под давлением 2000 *кг/см²* в таблетку диам. 100 *мм*. Спектр возбуждают при 2 *а* в дуге переменного тока с постоянным Cu-электродом. Предварительный обжиг 15 сек., дуговой промежуток 2 *мм*, экспозиция 15 сек. Щель освещают без конденсора, расстояние между дугой и щелью 100 *мм*. Спектры фотографируют на среднем спектрографе при ширине щели 0,018 *мм*, фотопластинки панхроматич. чувствительностью 200 ед. «ГОСТ». Эталонами служат хим. проанализированные флюсы. Аналитич. пары (в А) линий и границы конц-ий (в скобках %): Al 3082,2 — Cu 3073,8 (0,5—28), Fe 3075,9 — Cu 3073,8 (0,3—2), Ca 3158,9 — Cu 3273,9 (3—45), Si 2435,2 — Cu 2392,7 (3—48), Mg 2783,0 — Cu 2824,4 (0,5—15), Mn 2933,1 — Cu 2882,9 (6—30), CaF_2 кант 6064,4 — Cu 5700 (2—30). Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$. Сначала определяют суммарное содержание Ca, затем конц-ию CaF_2. Данные спектрального анализа удовлетворительно согласуются с результатами хим. анализа. Г. Кибисов

54666. Спектральный анализ лантана на малые примеси церия и празеодима по методу добавок. Акимов А. И., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 271—274

Описан метод определения остаточной конц-ии в случае, когда в ф-ле $I = a(C + x)^b \ldots (1)$ $b > 1$ и график в координатах $I - C$ криволинеен. По графику находят 2 точки C_i^* и C_j^* пересечения с осью конц-ий 2 касательных, проведенных к графику из точек C_i и C_j, соответствующих конц-иям 2 любых эталонов. Тогда $I_i / (C_i - C_i^*) = \operatorname{tg} \varphi = I_i'$. Согласно ур-нию (1) после

подстановки I_i и I_i' находят $x = b(C_i - C_i^*) - C_i$ и $b = (C_i - C_j) / [(C_i - C_j) - (C_i^* - C_j^*)]$; $x = (C_i^* C_j - C_i C_j^*) / [(C_i - C_i^*) - (C_j - C_j^*)]$. Для анализа используют р-ры хлоридов, которые наносят по 1 капле на торец слегка углубленного угольного электрода, пропитанного предварительно 2%-ным р-ром полистирола. На пленку полистирола наносят слой желатины. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 6 *а*. Фотографируют спектры на стеклянном спектрографе ИСП-51 с камерой УФ-85. Суммарная экспозиция складывается от сжигания 2 углей по 30 сек. каждого. Аналитич. линии (в A): Ce 4222,6— La 4259.5, Pr 4222,9 — La 4259,6, Pr 4222,9 — Sm 4229,7, фон учитывают. Конц-ия Ce и Pr колеблется в пределах сотых и десятых долей процента. Получены результаты, хорошо сходящиеся с данными других вариантов метода добавок. Г. Кибисов

54667. Таблицы для расчетов при серийных пламенно-фотометрических анализах. Бунге, Нейбер (Tabellen zur Berechnung frommen — photometrischer Serienanalysen. Bunge Walter, Neuber Rolf), Chem. Technik, 1956, 8, № 12, 733—734 (нем.)

С целью сокращения продолжительности анализа и уменьшения возможности просчетов по интерполяционному ур-нию (Schinkmann S., Silikattechn. 1951, 2, 163) составлены таблицы для определения NaCl на пламенном фотометре в 95%-ном KCl. В ур-нии: $\% = 100 \cdot V / E \cdot [y_2(x_p - x_1) + y_1(x_2 - x_p)] / (x_2 - x_1)$, где E — навеска пробы, V — объем, y_1 и y_2 — конц-ии эталонных р-ров, соответственно меньшая и большая, чем конц-ия р-ра пробы, и x_1 и x_2 и x_p — соответствующие значения отбросов стрелки гальванометра. Величина $100 \cdot V / E = \text{const}$, $x_2 - x_1$ равно сумме $x_p - x_1$ и $x_2 - x_p$. Таблица построена так, что при заданных конц-иях двух эталонных р-ров в верхней горизонтальной графе отложены величины $x_2 - x_1$, а в левой вертикальной графе $x_p - x_1$. В соответствующих перекрестиях помещены искомые конц-ии NaCl. Разность $x_2 - x_1$ может колебаться, ее величина регулируется ирисовой диафрагмой фотометра. Г. Кибисов

54668. Усовершенствование микрометода вакуум-плавки для определения кислорода, азота и водорода в бериллии, титане, цирконии, тории и уране. Бут, Брайант, Паркер (Developments in the micro vacuum fusion method with particular reference to the determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in beryllium, titanium, zirconium, thorium and uranium. Booth E., Bryant F. J., Parker A.), Analyst, 1957, 82, № 970, 50—61 (англ.)

Изучена применимость метода вакуум-плавки в микромасштабе для определения O, N и H в боре, бериллии, меди, хроме, железе, кремнии, тантале, тории, титане, уране и цирконии. Установлено, что при использовании навесок 10—100 *мг* погрешность определения O и H не выше, чем при употреблении навесок порядка десятых долей грамма и ~ 1 *г*. Результаты определения N в тории, титане, цирконии и уране значительно отличаются от данных, полученных методом Кьельдаля. Т. Леви

54669. Определение примесей в фильтровальной бумаге. Вейс (Determination of impurities in filter-paper. Weisz Herbert), Analyst, 1957, 82, № 971, 132—133 (англ.)

Для определения примесей, присутствующих в фильтровальной бумаге и мешающих выполнению р-ций на фильтровальной бумаге, применен метод кольцевой воздушной бани (РЖХим, 1954, 36391; 1955, 46081; 46082; 46083). Для концентрирования тяжелых металлов в кольцевой зоне применяют 0,02 *M* HCl; бумагу, обработанную 0,02 *M* HCl, сушат, разрезают пополам, Fe обнаруживают в одном из секторов опрыскиванием р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$, в другом секторе тяжелые металлы обнаруживают погружением в р-р $(NH_4)_2S$, Ni обнаруживают при помощи диметилглиоксима. Cl^- открывают при помощи $AgNO_3$. И. Каринская

54670. Клиническая химия. Арчибалд (Clinical chemistry. Archibald R. M.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 4, 677—679 (англ.)

Обзор применения аналитич. методов в клинич. химии за 1953—1954 гг. Библ. 68 назв. Ф. С.

54671 К. Аналитическая химия. Указатель литературы на русском языке (1941—1952 гг.). Бусев А. И., М., АН СССР, 1956, 403 стр., 24 р. 40 к.

54672 К. Качественный анализ. Изд. 2-е. Пенчев, Загорчев (Качествен. анализ. 2 изд. Пенчев Н. П., Загорчев Б. Н. София, Наука и изкуство, 1956, XVI, 640 стр., ил. 19.20 лв) (болг.)

54673 К. Капельный метод. Качественный анализ неорганических соединений капельным методом. Тананаев Н. А. (Analiza în picături. Analiza calitativă a combinaţiilor anorganice prin metoda analizei în picături. Tananaev N. A. Trad. din limba rusă. După ed. 6-a rev. şi compl. Bucureşti, Ed. tehn., 1956, 288 p., il., 10, 10 lei) (рум.).

Перевод с русск.

54674 К. Комплексометрическое титрование. Изд. 2-е, перераб., доп. Шварценбах (Die komplexometrische Titration. 2. umgearb. erw. Aufl. Schwarzenbach Gerold. Stuttgart, Enke, 1956, XV, 119 S., 21.— DM)„ (нем.)

54675 С. Терминология по эмиссионному спектральному анализу (Analiza spectrografică de emisiune. Terminologie). Стандарт PHP, STAS № 5177, 1956 (рум.)

См. также: Абсорбционный анализ 54852, 54853. Непрерывный газовый анализ 54854. Соосаждение радиоизотопов с гидроокисями 53852. Анализ сточных вод 55215. Приборы для оптич. непрерывного химич. анализа 54814

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

54676. Быстрый и чувствительный метод определения аэрозолей бериллия. Фицджеральд (A rapid and sensitive method of monitoring beryllium aerosols. Fitzgerald J. J.), Arch. Industr. Health, 1957, 15, № 1, 68—73 (англ.)

Бериллий концентрируют в течение 30—60 мин. на фильтровальной бумаге ватман № 40 или 41 диам. 20 *мм* при пропускании воздуха через фильтровальную ячейку со скоростью ~ 18 *л/мин*. При этих условиях эффективность фильтрации частиц различных размеров более 90%. При малых скоростях пропускания эффективность фильтрации частиц значительно меньше. Напр., при скорости 0,6 *л/мин* частицы размером 0,005 μ совершенно не задерживаются фильтром № 40. Кол-во Be на фильтре определяют спектрально. Для этого фильтр помещают в канал графитового электрода глубиной 5 *мм* и озоляют при осторожном нагревании, затем электроды прокаливают паяльной лампой до темного каления. В канал добавляют 5 *мг* $BaCl_2$ (носителя), содержащего 0,1% Tl_2O_3, и смесь перемешивают с золой стеклянной палочкой. Спектры

фотографируют на большом кварцевом спектрографе Гартнера. Эталоны готовят нанесением р-ра $BeSO_4$ на фильтровальную бумагу. Градуировочный график, построенный в логарифмич. масштабе для интервала 0,005—0,5 γ Be, криволинеен. Средняя квадратичная ошибка анализа равна ±11%. Продолжительность анализа без учета конц-ии бериллия на фильтре равна 60 мин. Б. Львов

54677. Спектральное определение лития в меди. Айдаров Т. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 31, 188—190

Пробу 8 *г* растворяют в 40 *мл* конц. HNO_3, разбавляют водой до 100 *мл* и 2—3 капли р-ра наносят на угольный горячий нижний электрод, имеющий канал диам. 3 *мм* и глубиной 2 *мм*. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока при межэлектродном промежутке 2 *мм* и силе тока 4,5 *а*. Спектр фотографируют на стилоскопе СЛ-3 с фотокамерой (РЖХим, 1955, 18956) с кассетой от фотоаппарата Фотокор. Применяют контрастную аэропленку или пластинки панхром. Аналитич. линию 6707,8 А сравнивают с фоном, измеряемым около линии. Эталоны изготовлены из р-ров чистой Cu, содержащих 0,001—0,05% Li. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$. Ошибка анализа ±10%. Г. Кибисов

54678. Пламенноспектрометрическое определение натрия и калия с применением хлорида бария в качестве буфера. Хегеман, Костира, Пфаб (Flammenspektrometrische Bestimmung von Na und K mit $BaCl_2$ als Pufferungszusatz. Hegemann Friedrich, Kostyra Heinrich, Pfab Barbara), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 1, 14—17 (нем.; рез. англ., франц.)

Чтобы исключить взаимное влияние Na и K, приводящее к большим ошибкам в анализе, в пробы и эталонные р-ры добавляют $BaCl_2$. Для этих целей пригодны также Rb, Ca, Li и Te. При анализе стекла, содержащего ≈ 10% Na_2O и ≈ 5% K_2O, навеску 125 *мг* обрабатывают на водяной бане 40%-ной HF (10 *мл*). Остаток кипятят с 10 *мл* воды и смешивают с 0,5 *г* $H_2C_2O_4$, нагревают до 180°, экстрагируют водой 4 раза и фильтруют. К фильтрату добавляют 25 *мл* р-ра $BaCl_2$ (5 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* 0,24 н. HCl) и разбавляют водой до 250 *мл*. Для составления эталонов готовят отдельно р-ры оксалатов Na и K и исходный, указанный выше р-р $BaCl_2$, входящий во все эталоны и пробы в кол-ве 100 *мл* на 1 *л*. Средняя относительная ошибка анализа ±0,7%. Г. Кибисов

54679. Определение натрия, калия и кальция методом пламенной спектрофотометрии. Самюэль (La détermination du sodium, potassium et calcium par spectrophotométrie de flamme. Samuel T.), Bull. Centre belge étude et dosum. eaux, 1957, № 74, 66—69 (франц.)

В статье обсуждают действие самопоглощения и посторонних ионов на результаты анализа. Экспериментально установлено, что катионы щел. и щел.-зем. металлов не влияют на точность анализа. При определении Na анионы PO_4^{3-} и SO_4^{2-} уменьшают интенсивность излучения, при определении K кроме этих ионов действует ион хлора. Излучение линии Ca не меняется от присутствия анионов. Ионы NO_3^-, ClO_4^- не мешают анализу. Наблюдается сильное самопоглощение линии Na, для уменьшения которого к р-рам добавляют 25% ацетона или 10% уксусного ангидрида. Опыты произведены в пределах конц-ий Na 0,1—400 *мг/л*, K и Ca 20—160 *мг/л*. Работа выполнена на спектрофотометре Бекмана, модель Б, с фотоумножителем. Спектр возбуждают в водородно-кислородном пламени. При проведении анализа рекомендуют производить хотя бы неполное удаление мешающих в-в, а также проверять пропорциональность конц-ии излучению. Т. Гуревич

54680. Определение рубидия в морской воде методом изотопного разбавления стабильных изотопов. Смейлс, Уэстер (The determination of rubidium in sea water by the stable-isotope dilution method. Smales A. A., Webster R. K.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, № 1-2, 139 (англ.)

Аликвотную порцию р-ра соли Rb^+, обогащенного изотопом Rb^{87} (15,05% Rb^{85} и 84,95% Rb^{87}), смешивали с определенным объемом морской воды. Rb^+ переводили в сульфат выпариванием полученного р-ра с H_2SO_4 и производили масс-спектрометрич. анализ на содержание изотопов. Найдено, что среднее содержание Rb в морской воде составляет 121,4±5 γ/*л*, что хорошо согласуется с результатами радиоактивационного анализа (120 ± 10 γ/*л*). Л. Сазонов

54681. Пламенноспектрофотометрическое определение меди в железных сплавах. Дин, Лэйди (Flame spectrophotometric determination of copper in ferrous alloys. Dean John A., Lady J. Harold), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1887—1889 (англ.)

0,5 *г* пробы растворяют в 30 *мл* 3 *М* HCl с небольшой добавкой HNO_3 для окисления Fe. Нерастворившийся остаток W или C отфильтровывают и объем доводят до 100 *мл*. Cu экстрагируют хлороформом или *н*-амилуксусным эфиром (I) в виде комплекса с салицилальдоксимом. Экстракцию проводят 4-кратно, взбалтывая каждый раз смесь в течение 1 мин. Наилучшее экстрагирование Cu происходит при pH ~3. Чтобы избежать одновременного экстрагирования Fe, в р-р добавляют цитрат аммония, который связывает Fe в растворимый в воде комплекс. Спектры возбуждают в кислородно-ацетиленовом пламени при распылении экстракта распылителем со скоростью ~ 1 *мл/мин*. По сравнению с $CHCl_3$ I дает несколько более интенсивное излучение линии Cu 3247 А. Для регистрации излучения применяют спектрофотометр Бекмана с фотоумножителем. Эталоны готовят искусственно с содержанием Cu от 1 до 6 γ/*мл*. Градуировочный график, построенный при учете фона в координатах: конц-ия Cu-показания прибора, отклоняется от прямолинейности при конц-иях Cu > 3 γ/*мл*. Результаты спектрофотометрич. определения Cu в различных сплавах находятся в хорошем согласии с данными хим. анализа. Б. Львов

54682. Определение меди, присутствующей в ионной форме в продажных хлорофиллинах меди. Бланк, Моргаридж (A note on the determination of ionic copper present in commercially available copper chlorophyllins. Blank Bernard M., Morgareidge Kenneth), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 1, 73—74 (англ.)

Для определения Cu, присутствующей в ионной форме в хлорофиллинах Cu, к навеске ~1 *г* прибавляют 75 *мл* воды, перемешивают до растворения (~ 3 мин.) и титруют 1 н. р-ром HCl до pH 3,0 (по pH-метру); перед прибавлением последней порции HCl выжидают 10 мин. Полученную суспензию разбавляют до 100 *мл*, фильтруют, отбрасывают первые 10 *мл* фильтрата и определяют Cu в остальной части фильтрата карбаматным или дитизоновым методом. В 80 продажных образцах обнаружено 0,03—0,038% Cu в ионной форме. И. Каринская

54683. Спектрофотометрическое определение бериллия с помощью эриохромцианина R. Умэмото (Spectrophotometric determination of beryllium with eriochroma cyanine R. Umemoto Shunji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 845—852 (англ.)

Изучено влияние т-ры, времени, конц-ии реактива, присутствия тартрата и различных ионов на результаты определения Be с помощью эриохромцианина

R (I). Установлены оптимальные условия анализа. К 1 *мл* анализируемого р-ра (1—10 γ Be) прибавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра $KNaC_4H_4O_6$ + 10 *мл* 0,05 *M* р-ра буры, выдерживают 1 час при 15°, добавляют 1 *мл* 0,5%-ного водн. р-ра **I** и через 3 часа фотометрируют при 527 *мμ*. Кол-во Be находят по предварительно построенной калибровочной кривой. В случае меньших конций Be (0,05—0,5 *мг/л*) в колбу емк. 25 *мл* помещают 0,5 *г* $KNaC_4H_4O_6$, прибавляют 20 *мл* анализируемого р-ра и 0,191 *г* буры, разбавляют до 25 *мл*, выдерживают 1 час (15°), добавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра **I** и через 4 часа фотометрируют при 527 *мμ*. А. Зозуля

54684. Колориметрическое микроопределение магния. Карль (Microdosage colorimétrique du magnésium. Carles J.), Bull. Soc. chim. biol., 1957, 39, № 4, 445—452 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод основан на колориметрировании стабилизированной желатиной (I) суспензии $Mg(OH)_2$, сорбировавшей тиазоловый желтый (II). Благодаря интенсивному защитному действию **I** анализируемый р-р в течение длительного времени остается однородным и прозрачным, подчиняясь при низких конц-иях закону Бера. Ионы NH_4^+ мешают определению и потому должны быть предварительно удалены. Ионы Ca^{2+} усиливают окраску $Mg(OH)_2$, сорбировавшей **II**. Если анализируемый р-р содержит большие кол-ва Ca, последний удаляют. Небольшие же кол-ва Ca^{2+} можно вводить в виде $CaSO_4$ для усиления окраски колориметрируемого р-ра. На результаты анализа влияет способ приготовления р-ра **II**. Автор рекомендует готовить реактив 10-кратным разбавлением водой 0,5-ного р-ра **II** в 50%-ном спирте. Для выполнения определения к 6 *мл* анализируемого р-ра с содержанием $Mg < 30\ \gamma$ добавляют 1 *мл* 0,1%-ного р-ра медицинской **I**, 1 *мл* насыщ. $CaSO_4$, 1 *мл* р-ра **II** и после нескольких секунд перемешивания приливают 1 *мл* 5 н. NaOH и перед отсчетом на колориметре перемешивают 10 мин. Т-ра оказывает заметное влияние на интенсивность окраски и потому ее нужно поддерживать постоянной в пределах нескольких градусов. Воспроизводимые условия развития окраски достигаются выдерживанием анализируемого р-ра с добавкой всех реактивов на водяной бане с постоянной т-рой. Затем производят колориметрирование с фильтром 540 *мμ*, используя для сравнения р-р того же состава, но без добавок Mg. Закон Бера выполняется при конц-ии $Mg \leqslant 3\ \gamma$/*мл*. Этим методом можно определить Mg при конц-ии до 0,1 γ/*мл*. Н. Полянский

54685. Спектральное определение стронция в силикатных материалах. Турекян, Гаст, Калп (Emission-spectrographic method for the determination of strontium in silicate materials. Turekian K. K., Gast P. W., Kulp J. L.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 1, 40—46 (англ.)

Исследование по определению малых содержаний Sr в геологич. породах. Влияние различного состава основы уменьшают добавлением $CaCO_3$, не содержащего Sr. Синтетич. эталоны готовят смешением минерала альбита в $SrCO_3$ и $CaCO_3$, пробы смешивают в отношении 1 : 1 с $CaCO_3$. Навеску пробы 5 *мг* помещают в кратер диам. 3 *мм* глубиной 4,75 *мм*. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 16,5 *а*, электродном промежутке 3 *мм*, экспозиции 60 сек. Электрод с пробой включают анодом. Применен спектрограф с диффракционной решеткой, со щелью 0,03 *мм* и вращающийся сектор. Аналитич. пара линий Sr 4607,36 — Ca 4578,56 А. Градуировочные графики строят в координатах $\lg(I_{Sr}/I_{Ca})$, $\lg\ (C_{Sr}/C_{Ca}) \cdot 10^3$. Разработанная методика может быть использована для анализа любых силикатных образцов со стандартной ошибкой 7—12%. Методика дает хорошее совпадение результатов анализа с конц-иями, полученными масс-спектрометрич. методом. Л. Капорский

54686. Методика спектрального определения окисей кальция и магния в глинах. Горовая Б. С., Айдаров Т. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 31, 191—194

Пробу 0,5 *г*, высушенную до постоянного веса, истирают в ступке, смачивают до состояния суспензии водой, наносят тонким слоем на Cu-пластинку и подсушивают на электрич. плитке. Эта пластинка служит нижним электродом и передвигается относительно верхнего Cu-электрода, заточенного на притупленный конус, со скоростью 20 *мм/мин*. Спектры фотографируют на среднем спектрографе при экспозиции 2 мин. и дуговом промежутке 1,5 *мм*. Возбуждение спектров производят в дуговом разряде переменного тока. Аналитич. линии (в А) : Ca 3933,7 — Cu 3317,2 и Mg 2795,5 — Cu 2700,9. Эталонами служит химически проанализированная глина, содержащая 0,34—1,17% CaO и 0,20—1,1% MgO. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S - \lg C$. Ошибка, характеризующая воспроизводимость анализа, равна ±4,5 для MgO и 4,8% для CaO. Результаты спектрального анализа хорошо согласуются с данными хим. анализа. Скорость спектрального анализа в 10—12 раз выше химического. Г. Кибисов

54687. Определение цинка в предохранительных растворах для древесины. Вильсон (The determination of zinc in wood preserving solutions. Wilson W. J.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 508—510 (англ.; рез. франц., нем.)

Анализируемый р-р (10 *мл*) помещают в делительную воронку емк. 125 *мл*, прибавляют 10 *мл* конц. HCl, 20 *мл* метилизобутилкетона и экстрагируют. Водн. слой сливают в стакан емк. 150 *мл*; органич. слой промывают 2 порциями HCl (1 : 1) по 5 *мл*, сливая промывные воды в тот же стакан. К водн. экстракту приливают 1 *мл* H_2SO_4 и 10 *мл* HNO_3, выпаривают до паров SO_3, прибавляют 30 *мл* воды и р-р NH_4OH по каплям до появления осадка и осадок растворяют в лед. CH_3COOH. К полученному р-ру прибавляют 20 капель лед. CH_3COOH, охлаждают, прибавляют 3 *мл* 2%-ного р-ра купферона, отфильтровывают осадок и промывают водой. К фильтрату прибавляют 1,5 *мл* H_2SO_4, 10 *мл* HNO_3, выпаривают до паров SO_3, приливают 30 *мл* воды, нагревают до кипения, прибавляют 0,5 *г* мочевины, несколько капель титрованного р-ра $K_4[Fe(CN_6)]$ (21 *г/л*), 4 капли 0,1%-ного р-ра *о*-дианизидина в 1%-ной H_2SO_4 и 1—2 капли 0,5%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ и продолжают титрование р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ до перехода окраски из красно-коричневой в бледно-зеленую. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными при удалении Cu тиоацетамидом и осаждении Zn оксихинолином с последующим броматометрич. титрованием. Описано применение метилизобутилкетона в анализе. Ф. Линкова

54688. Об ацидиметрическом определении борной кислоты с использованием растворов сорбита. Хорш (Notiz zur acidimetrischen Bestimmung der Borsäure unter Verwendung von Sorbitlösungen. Horsch Wolfgang), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 1, 14—15 (нем.)

При ацидиметрич. титровании H_3BO_3 используют 63—68%-ный р-р сорбита (I), образующего с H_3BO_3 комплексное соединение (константа диссоциации комплекса при 18° составляет $1{,}91 \cdot 10^{5-}$). Навеску H_3BO_3 ~ 0,2 *г* растворяют в 20 *мл* воды, добавляют 3 *мл* р-ра **I** и 6 капель р-ра фенолфталеина (II) и титруют 0,1 н. р-ром NaOH. Р-р **I** предварительно нейтрализуют по **II** или вводят соответствующую поправку. При анализе р-ра H_3BO_3 к 30 *мл* испытуемого р-ра добавляют 10 *мл* р-ра 1,6 капель р-ра **II** и титруют 1 н.

р-ром NaOH. Добавляют 2 *мл* р-ра I и вновь титруют р-ром NaOH; введение I и титрование повторяют до прекращения расходования щелочи. Переход окраски более отчетлив, чем при использовании глицерина. И. Каринская

54689. **Метод спектрального определения алюминия в сплавах Fe-Al. Ранг, Брайан** (Method for spectrochemical determination of aluminum in Fe—Al alloys. Runge Edward F., Bryan Ford R.), J. Metals, 1956, 8, № 12, 1674—1676 (англ.)

Пробы отливают в форме стержней диам. 5 *мм* и затачивают на конус 140°. Спектры возбуждают в высоковольтной искре (14 *кв*; 0,007 *мкф*) при величине аналитич. промежутка 2 *мм*. Контрэлектродом служит стержень чистого Fe. Спектры фотографируют на большом кварцевом спектрографе фирмы Бауш и Ломб. при экспозиции 25 сек. с обыскриванием 20 сек. Пластинки — Истмен № 1, аналитич. пара линий Al 3082,2 — Fe 3075,7 А. Градуировочный график, построенный в логарифмич. координатах в интервале от 8 до 16% Al, прямолинеен и имеет наклон ~0,7. Эталонами служат химически проанализированные образцы. Средняя квадратичная ошибка воспроизводимости равна 1%. Результаты спектрального анализа совпадают с данными других методов в пределах ±0,15 абс. %. Б. Львов

54690. **Значение и определение алюминия в стали. Хёпфнер** (Die Bedeutung und Bestimmung des Alminiums im Stahl. Höpfer Gerhard), Lab.-Praxis, 1956, 8, № 11, 122—125 (нем.)

Обсуждается значение присутствия Al в стали и предлагается фотометрич. метод его определения (0,0024—0,070%) при помощи эриохромцианина R. Навеску стали 1 *г* растворяют в смеси 10 *мл* конц. HCl, 5 *мл* конц. HNO_3 и 10 *мл* воды, р-р упаривают до 10—15 *мл*, разбавляют горячей водой до 30 *мл* и добавляют 20 *мл* 40%-ного NaOH (отделение Fe). Р-р переносят в мерную колбу емк. 100 *мл*, сильно встряхивают, фильтруют, отбрасывая первые порции. Отбирают аликвотную порцию фильтрата 20 *мл*, добавляют 30 *мл* воды, 0,1 *мл* 1%-ного спирт. р-ра фенолфталеина, нейтрализуют 5%-ной HCl, добавляют 0,4 *мл* 5%-ной HCl и 15 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра эриохромцианина R. Добавлением 20 *мл* ацетатного буферного р-ра pH р-ра доводят до 6, р-р разбавляют до 250 *мл*, встряхивают и окрашенный р-р фотометрируют с фильтром S53. Р. Ларина

54691. **Методика определения алюминия в стали с содержанием молибдена 0,5%. Вернер М. А., Соколова Е. В.**, Наладочн. и эксперим. работы ОРГРЭС, вып. 13, 1956, 19—21

Разработанная авторами методика основана на использовании алюминона в качестве реактива для Al. Определение Al заканчивают визуальным колориметрированием или фотоколориметрированием на фотоэлектроколориметре; продолжительность выполнения 10 анализов в 1-м и 2-м случаях соответственно равна 5—6 и 8 час.; ошибка определения 0,001% (во 2-м случае). Приведена также упрощенная методика определения Al с применением аскорбиновой к-ты для восстановления Fe. А. Коннов

54692. **Определение алюминия в почвенных вытяжках с использованием взаимодействия между кальцием и алюминием в пламени. Пента, Обер** (Dosage de l'aluminium dans les extraits de sols par utilisation de l'interaction de l'aluminium sur le calcium dans la flamme. Pinta Maurice, Aubert Huguette), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 7, 873—876 (франц.)

Метод определения Al основан на уменьшении относительной интенсивности излучения (ОИИ) Ca в присутствии Al (воздушно-ацетиленовое пламя). Изменение ОИИ Ca зависит также от присутствующего аниона и является наибольшим в азотнокислой среде. На ОИИ Ca влияет также присутствие Fe, поэтому содержание Ca в анализируемом р-ре устанавливают на уровне 200 γ/*мл*, а Fe 1000 γ/*мл*. В этих условиях снижение ОИИ Ca при 6220 А зависит только от конц-ии Al. Для учета влияния Ti, присутствующего в анализируемом р-ре, производят интерполяцию. Описанный метод применим для определения 25—250 γ/*мл* Al; погрешность ±5%. И. Каринская

54693. **Фотометрическое титрование трехвалентного церия. Марпл, Пшибылович, Хьюм** (Photometric titration of cerium (III). Marple Thomas L., Przybylowicz E. P., Hume David N.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1892—1894 (англ.)

Метод основан на окислении Ce (3+) до Ce (4+) с помощью $KMnO_4$ в нейтр. пирофосфатном р-ре. В стакан для титрования помещают 75 *мл* р-ра $K_4P_2O_7$ (растворяют 86 *г* $K_4P_2O_7$ в 750 *мл* воды и фильтруют), прибавляют 1 *M* H_2SO_4 до pH 5,5—7,0 и 1—10 *мл* анализируемого р-ра, проверяют pH по универсальной индикаторной бумаге (при необходимости добавляют KOH или H_2SO_4) и титруют фотометрически 0,02 *M* р-ром $KMnO_4$ при 525 *мμ*. Определению мешают Hg (1+), As (3+), Sb (3+), Tl (1+), V (4+) и J^-; Nd и Pr в условиях определения с $KMnO_4$ не реагируют. Малые кол-ва Fe (2+) и Sn (2+) не мешают в присутствии больших кол-в Fe (2+) (несколько *мг*); перед титрованием через анализируемый р-р пропускают ток воздуха. Мешают F^- и Cr (3+). Указанным методом определяют следы Ce (3+) в присутствии больших кол-в Ce (4+). А. Зозуля

54694. **Спектрографическое определение церия в чугуне. Кеннеди** (Direct spectrographic analysis of cerium in cast iron. Kennedy W. R.), Trans. Southeast. Semin. Spectroscopy, 1954, 8, № 9, 27—29 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 36152.

54695. **Полярографическое определение мышьяка в отходах цинкоплавильного производства и металлическом цинке. Коулсон** (Polarographic determination of arsenic in zinc-smelting residuals and zinc metal. Coulson R. E.), Analyst, 1957, 82, № 972, 161—164 (англ.)

Анализируемую пробу (10 *г*) обрабатывают конц. азотной к-той (20 *мл*), полученный р-р упаривают, добавляют 20 *мл* конц. H_2SO_4, упаривают до паров SO_3, нагревают еще 5 мин., охлаждают, добавляют 150 *мл* воды, кипятят 5 мин., охлаждают и фильтруют. Остаток промывают водой, а фильтрат разбавляют до 250 *мл* и перемешивают. Отбирают 10 *мл* полученного р-ра и разбавляют до 200 *мл* (р-р А). В присутствии < 0,1% Cd продолжают анализ без отделения As: пропускают SO_2 в течение 10 мин., кипятят, охлаждают, добавляют NH_4OH до образования неисчезающего осадка $Fe(OH)_3$ и немедленно — 50 *мл* 5 н. H_2SO_4, 10 *мл* 0,25%-ного р-ра желатины в 0,1%-ном водн. р-ре фенола, разбавляют до метки и хорошо перемешивают. Стандартный р-р готовят из 10 *мл* стандартного р-ра As (полученного растворением 0,528 *г* As_2O_3 в миним. кол-ве разб. р-ра NaOH и разбавлением до 500 *мл*), 50 *мл* нейтрализованной по лакмусу 5 н. H_2SO_4 и 10 *мл* 0,25%-ного р-ра желатины с последующим разбавлением до 250 *мл*. 15 *мл* анализируемого или стандартного р-ра переносят в ячейку, пропускают N_2 в течение 15 мин. и полярографируют при 0,5 *в*. В присутствии > 0,1% Cd необходимо отделение As: к р-ру А добавляют 5 *мл* 20%-ного водн. р-ра железо-аммониевых квасцов, доводят р-р до кипения, при слабом кипении добавляют NH_4OH до полноты осаждения $Fe(OH)_3$ и фильтруют. Осадок промывают водой, содержащей 1—2 капли NH_4OH, а фильтрат отбрасывают

Осадок переносят в стакан для осаждения, промывают фильтр сначала 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 9), а затем горячей водой, разбавляют до 200 *мл* и продолжают определение, как описано выше. Полученные результаты хорошо совпадают с данными йодометрич. определения As. Метод применим для определения 0,1—0,5% As. Р. Моторкина

54696. **Спектрофотометрическое определение галлия при помощи алюминона. Ринк, Фешотт** (Dosage du gallium par spectrophotométrie en présense d'aluminon. Rinck Emile, Feschotte Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 230—234 (франц.)

Аликвотную порцию анализируемого р-ра, содержащую < 50 γ Ga, нейтрализуют 1 н. р-ром NaOH по бромфеноловому синему (свидетель буферный р-р с pH 3,8). К другой такой же аликвотной порции р-ра добавляют такое же кол-во 1 н. NaOH без индикатора и разбавляют водой до 50 *мл*; к 20 *мл* полученного р-ра добавляют 20 *мл* буферного р-ра (11 *г* NaOH растворяют в 120 *мл* CH_3COOH и разбавляют до 1 *л*) и 50 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра алюминона. Через 20 мин. спектрофотометрируют при 5250 A; одновременно проводят контрольный опыт. Аналогичным образом строят калибровочную кривую. Точность определения 1—2% при условии сохранения постоянной т-ры. М. Пасманик

54697. **Новый фотометрический метод определения таллия с помощью родамина B. Ониси** (New photometric method for determining thallium with rhodamine B. Onishi Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 8, 945 (англ.)

Метод состоит в окислении Tl^{+} до Tl^{3+} с помощью Br_2, экстрагировании бензолом комплекса Tl^{3+} с родамином B и последующем фотометрировании полученных экстрактов. Для приготовления калибровочной кривой к р-рам, содержащим 0, 2, 4, 6 и 8 γ Tl^{+}, прибавляют по 5,0 *мл* 2 н. HCl + 0,5 *мл* насыщ. бромной воды, нагревают почти до кипения, прекращают нагревание сразу после исчезновения окраски Br_2, охлаждают до комнатной т-ры, переносят р-р в колбу емк. 10 *мл* и разбавляют 2,0 н. р-ром HCl до метки. Помещают р-р в делительную воронку, прибавляют 1,0 *мл* 0,20%-ного водн. р-ра родамина B, перемешивают, прибавляют 10,0 *мл* бензола, встряхивают 1 мин., удаляют водн. слой, повторяют экстрагирование до получения бесцветного слоя бензола и фотометрируют при 560 *мμ*. Закон Бера соблюдается при 0,1—1 γ /*мл* Tl; мол. коэф. экстинкции 87 000 (560 *мμ*). А. Зозуля

54698. **Определение германия после экстрагирования метилизобутилкетоном. I. Сениз, Сант'Агостину** (Determination of germanium after extraction by methyl isobutyl ketone. I. Senise Paschoal, Sant'Agostino Lilia), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1445—1455 (англ.; рез. нем., франц.)

Метод основан на хорошей растворимости молибденовых гетерополикислот в метилизобутилкетоне (I) и на возможности прямого восстановления германомолибденовой гетерополикислоты (II) до синей формы непосредственно в указанном органич. р-рителе. Наилучшим восстановителем для II является аскорбиновая к-та, которая дает очень устойчивый синий р-р в I, имеющий максимум светопоглощения при 785 *мμ*. Интенсивность окраски этого синего р-ра подчиняется закону Бера до конц-ий Ge 5 γ/*мл*. Ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Tl^{+}, Tl^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, Al^{3+}, AsO_2^{-}, WO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, BO_3^{-} и Br^{-} не экстрагируются в I и не мешают определению Ge. Ионы Fe^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Zr^{4+}, VO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} и F^{-} (в виде H_2SiF_6) экстрагируются в I из солянокислых р-ров и по разным причинам мешают определению Ge. Их удаляют из исследуемого р-ра до экстракции Ge в I. Ионы PO_4^{3-} осаждают 2,5%-ным р-ром $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в разб. H_2SO_4 (1 : 15); ион AsO_4^{3-} восстанавливают до AsO_2^{-} насыщ. водн. р-ром $NaHSO_3$ в присутствии 1 капли 0,001 н. р-ра J_2 в KJ в качестве катализатора; ион F^{-} маскируют добавлением насыщ. р-ра $AlCl_3$. Остальные мешающие ионы экстрагируют из сернокислой среды в виде купферонатов в I. Ge при этом полностью остается в водн. фазе, даже в присутствии больших кол-в ионов Cl^{-}. После удаления мешающих ионов водн. фазу делают 7,5 н. по HCl и Ge (в виде $GeCl_4$) экстрагируют двумя порциями I. К объединенному экстракту добавляют свежеприготовленный 2,5%-ный р-р $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и 60%-ную $HClO_4$ и образовавшуюся II экстрагируют снова двумя порциями I. Экстракты объединяют, добавляют свежеприготовленный 10%-ный р-р аскорбиновой к-ты в этиленгликоле, C_2H_5OH (для облегчения образования гомог. р-ра), перемешивают, отбирают аликвотную порцию р-ра и измеряют оптич. плотность при 785 *мμ* в 1-*см* кювете Corex спектрофотометра Бекмана (модель DU), используя р-р глухой пробы в качестве р-ра сравнения. Метод применим для определения малых кол-в Ge в дымовой пыли и природных материалах сложного состава. Образец 0,1 *г*, содержащий 5—20 γ Ge, сплавляют в Ni-тигле с 0,4 *г* NaOH. Часто присутствующие в природных материалах большие кол-ва SiO_2 не мешают экстракции Ge в I и поэтому не требуют предварительного отделения. Метод быстр и точен; на 2 параллельных определения требуется 3—3,5 часа; погрешность определения Ge $\leqslant \pm$ 5%. А. Горюнов

54699. **Титриметрическое определение олова в медных сплавах. Бишицкий** (Titrimetrische Bestimmung von Zinn in Kupferlegierungen. Bischitzky F. K.), Metall, 1956, **10**, № 21-22, 1041—1042 (нем.)

Метод основан на переведении H_2SnO_3 в $Sn(SO_4)_2$, восстановлении Sn(4+) до Sn(2+) р-ром Fe(2+) и титровании Sn((2+) р-ром KJ. Навеску сплава 1—2 *г* растворяют в 35—50 *мл* HNO_3 (1 : 1) при охлаждении, добавляют 20 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до удаления паров H_2SO_4. Осадок обрабатывают 25 *мл* HCl (1 : 1) и р-ром Fe(2+), р-р переносят в мерную колбу емк. 250 *мл*, добавляют 25 *мл* конц. HCl, 2 *мл* 0,5%-ной винной к-ты и встряхивают 0,5 часа при 70°, периодически добавляя р-р Fe(2+). Охлаждают, разбавляют, фильтруют, отбирают аликвотную порцию фильтрата 100 *мл*, добавляют 50 *мл* воды, щепотку Al-стружки, 50 *мл* конц. HCl, конц. р-р бикарбоната, кипятят 5 мин. и титруют р-ром KJ (35 *г* KJ на 5 *л* воды) в присутствии крахмала и нескольких кусочков мрамора. 0,1 *г* Sn соответствует 50 *мл* р-ра KJ. Р. Ларина

54700. **Спектрографическое определение свинца в цирконах. Селлар, Шейблинг, Э** (Sur la détermination de la teneur en plomb des zircons par une méthode spectrographique. Saillard Nicole, m-me, Scheibling Gaston, Hée Arlette, m-me), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 609—611 (франц.)

Определение Pb в цирконах производят с целью установления возраста горных пород. Порошок проб и эталонов помещают в канал угольного электрода, служащего катодом, и сжигают в дуговом заряде. Градуировочные графики строят по аналитич. линиям Pb 2833 — Bi 2898 A в логарифмич. координатах. Эталоны готовят на основе SiO_2 или SiO_2 в смеси с ZrO_2 с добавлением $Pb(NO_3)_2$ и $Bi(NO_3)_3$ для получения конц-ий Pb $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$%. Обе основы дают совпадающие градуировочные графики. Т. Гуревич

54701. **Определение циркония и гафния с применением 1-нафтилгликолевой кислоты. Хан, Джозеф** (Determination of zirconium and/or hafnium

using 1-naphthylglycolic acid. **Hahn R. B., Joseph P. T.**), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 2019—2021 (англ.)

Для определения Zr 10 *мл* стандартного р-ра $ZrOCl_2$ (∼0,1 *г* ZrO_2) смешивают с 5 *мл* 12 *M* HCl и 5 *мл* воды, прибавляют 25 *мл* 0,1 *M* Na-соли 1-нафтилгликолевой к-ты и нагревают на водяной бане при 85° 20 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 0,5%-ным р-ром реактива в 2%-ной HCl, 95%-ным C_2H_5OH, затем ацетоном, сушат, прокаливают в Pt-тигле и взвешивают в виде ZrO_2. Ионы Al^{3+}, Fe^{3+}, La^{3+}, Sn^{4+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, U(6+) не мешают. Определение Hf аналогично описанному. Метод применим к анализу Zr-руд. Ф. Линкова

54702. **Метод спектрального количественного анализа изотопного состава обогащенного урана. Стриганов А. В., Гаврилов Ф. Ф., Ефремов С. П.,** Атомн. энергия, 1957, № 4, 337—344

Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-51 с камерой УФ-85 ($F = 1300$ *мм*) через 3-ступенчатый ослабитель при дисперсии в области 4200 Å равной 2 Å/*мм*. Щель освещают при помощи ахроматич. конденсатора $f = 90$ *мм*. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 5 *а* и дуговом промежутке 2,5 *мм*. Пробы анализируют в виде водн. р-ра $UO_2((NO_2)_3$. Эталоны приготовляют из солей естественного и обогащенного U, который анализируют масспектрометрически на содержание U^{234}, U^{235} и U^{238}. Р-ры выпаривают в стеклянных бюксах, к осадку добавляют воду из расчета 0,06 *мл* на 1 *мг* металлич. U и вносят 0,001 *мл* 2 н. HNO_3 на 1 *мл* р-ра. Каплю пробы наносят на плоскую, пришлифованную на на стекле поверхность графитового электрода диам. 5 *мм*, подсушивают и помещают на 10 мин. в печь при 150—200°. Анализ проводят по линии U 4244,374 Å, обладающей изотопич. смещением 0,246 Å. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_5/I_8$. $\lg C_5/C_8$; где I_5 и I_8 — интенсивности изотопич. линий U^{235} и U^{238}, а C_5 и C_8 — конц-ия изотопов, отнесенная к их сумме. Для расчета взаимного наложения линий и фона измеряют почернения справа и слева от линий U^{235} и U^{238}, а также в минимуме между ними. Графики пересекаются в точке, соответствующей конц-ии $C_2 = C_8 = 50\%$. Взаимное наложение изгибает график к оси конц-ий, начиная от 10% и ниже, а также от 90% и выше. График строят по фиксированной точке ($\lg I_5/I_8 = 0$; $\lg C_5/C_8 = 0$) и одному из эталонов. Для низких конц-ий (3—10% U^{235}) и высоких (90—97% U^{235}) выгодно пользоваться двумя эталонами. При этом для выпрямления графиков надо учитывать фон и взаимное наложение на одной линии по ступеньке ослабителя с пропускаемостью 100%. Для малых конц-ий U^{235} (0,7—3%) график криволинеен, даже при учете фона и взаимного наложения на обеих линиях. Квадратичная погрешность отдельного определения для области конц-ий от 4 до 90% составляет от ± 2,2 до ±0,3%. Большая точность объясняется высокой гомологичностью, близким расположением и удвоенным изменением разности интенсивностей изотопич. линий, а также высокой однородностью жидких проб. Наличие компонента U^{234} не вносит ошибки в результаты анализа. Присутствие посторонних примесей в любых кол-вах также не влияет. Продолжительность анализа одной пробы ⩽ 1 час, при одновременном анализе 10—15 проб затрачивается 3—4 часа. В. Борзов

54703. **Кулонометрия с применением пятивалентного урана. Определение трехвалентного железа. Эдуардс, Керн** (Coulometry with quinquevalent uranium. **Edwards Kenneth W., Kern David M.**), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1876—1878 (англ.)

Метод основан на титровании Fe^{3+} при помощи U(5+), электролитически генерируемого из р-ра UO_2^+ (в виде хлорида или перхлората). Около 1 *мг* Fe^{3+} титруют в Н-образной ячейке с катодом из Pt-пластинки (20 *см*²) и анодом в виде Pt-проволоки. Для титрования микрограммовых кол-в Fe^{3+} сконструирована спец. ячейка. Оптимальный pH с учетом возможностей гидролиза Fe^{3+} и диспропорционирования U(5+) составляет 1,5—2,5. Амперометрич. определение конца титрования дает лучшие результаты, чем потенциометрич. Метод использован для определения 0,028—27,7 *мг* Fe^{3+}, причем ни в одном случае относительная погрешность анализа не превышала 0,6%. Определению Fe^{3+} не мешают SO_4^{2-} и 0,1 *M* NO_3^-; большие кол-ва NO_3^- мешают. Н. Полянский

54704. **Быстрое определение железа в шлаке. Копинек** (Zur Schnellbestimmung des Eisens in der Schlacke. **Kopineck Hermann-Josef**), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, № 12, 753—760 (нем.)

Для быстрого определения Fe в томассовском шлаке применен рентгенофлуоресцентный метод. Использованы установки Микро 111 и Микро 91 с ионизационной регистрацией. Пробу шлака охлаждают, измельчают, просеивают через сито и прессуют в диски диам. 1,5 *см* и толщиной 3—4 *мм*. Полученные образцы исследуют на спектрометре, измеряя интенсивность K_α линии Fe. Кол-во Fe определяют по калибровочной кривой. Детально изучено влияние режима рентгеновской установки, способа прессовки образца и угла облучения первичным пучком на точность анализа. Результаты представлены графически. Максим. погрешность определения Fe в лабор. условиях составляет ±1%, в производственных условиях ±2%. Продолжительность анализа при размещении рентгеновской установки вблизи конвертера 4 мин. Л. Смирнов

54705. **Новый аналитический способ определения железа в ваннах для хромирования. Детнер** (Ein neues analytisches Verfahren zur Bestimmung des Eisens in Chrombädern. **Dettner Heinz W.**), Metalloberfläche, 1957, 11, № 1, 12 (нем.)

Для определения Fe в ваннах для хромирования предложен комплексометрич. метод. 5 *мл* исследуемого электролита разбавляют до 150—200 *мл*, устанавливают pH при помощи NH_4OH или H_2SO_4 на уровне 2,5, добавляют 3 *мл* 10%-ного р-ра динатриевой соли пирикатехин-3,5-дисульфокислоты и титруют 0,05 н. р-ром комплексона III до обесцвечивания р-ра. Фактор пересчета на Fe составляет 0,558 *г/л*. При > 20 *г/л* Fe применяют более сильное разбавление. Т. Леви

54706. **К определению железа. Стескал** (Beitrag zur Bestimmung des Eisengehaltes. **Steskal G.**), Seifen—Öle—Fette—Wachse, 1956, 82, № 9, 266 (нем.)

При определении процентного содержания Fe в аккумуляторной к-те уд. в. 1,18; 1,28; 1,20 и 1,24 титрованием 0,1 н. р-ром $KMnO_4$ кол-во пошедшего на титрование 100 *мл* к-ты $KMnO_4$ в *мл* следует умножать соответственно на 0,019; 0,017; 0,014 и 0,012. При определении Fe осаждением аммиаком вес. прокаленного осадка Fe_2O_3 умножают соответственно на 2,394; 2,134; 1,747 и 1,482 А. Бугоркова

54707. **Подометрическое определение железа в почвах по методу Мора — Тредвела. Виницк М. А., Коннова Е. П.,** Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 1, 89—93

Показана применимость простого и быстрого метода Мора — Тредвела для определения Fe^{3+} в почвах. К 25—50 *мл* солянокислого фильтрата после выделения SiO_2 0,25—25 миллиграмм эквивалентов HCl в конич. колбе емк. 250 *мл*. Добавляют 10 *мл* свеже-

приготовленного 10%-ного р-ра KJ или 1 *г* сухого KJ и выделившийся J_2 титруют 0,1 н. или 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала в качестве индикатора. При анализе солонцов, луговых почв и фракций пород отклонения полученных результатов от данных метода Гана — Виндиша в большинстве случаев находятся в пределах 5%, что вполне допустимо.

К. Любимова

54708. Определение свободной окиси железа в почвах. Холдейн (Determination of free iron oxide in soils. Haldane A. D.), Soil Sci., 1956, **82**, № 6, 483—489 (англ.)

При изучении методов определения свободных окисей Fe в почве установлено, что восстановление лучше всего вести при помощи Zn-порошка в присутствии оксалатного буферного р-ра. При применении описанного автором способа обработки анализируемой пробы частицы Fe_2O_3 с диам. < 20 μ растворяются за 1 час при 18—20°. Ильменит, биотит и гидробиотит не мешают; в присутствии нонтронита результаты завышены.

И. Каринская

54709. Спектрофотометрический метод одновременного определения никеля и кобальта. Унли, Колгейт (Spectrophotometric method for simultaneous determination of nickel and cobalt. Whealy R. D., Colgate S. O.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1897—1898 (англ.)

Метод основан на образовании различно окрашенных комплексных соединений Ni^{2+} и Co^{2+} с избытком этилентриамина (I) (максимум светопоглощения комплекса Co^{2+} с I лежит при 460 *мμ*, а Ni^{2+} — при 850 и 540 *мμ*). Анализируемую пробу растворяют в разб. HNO_3, добавляют конц. NaOH до появления слабой мути и 1—2 капли к-ты до просветления р-ра. Прибавляют I (2 *мл* на каждые 10 *мл* анализируемого р-ра) и пропускают через р-р ток воздуха 15 мин. В случае образования осадка последний отфильтровывают, промывают водой, фильтрат разбавляют до возможно малого объема и фотометрируют при 460 (определение Co) и 850 *мμ* (определение Ni). Кол-во Ni^{2+} находит по калибровочной кривой, построенной при 850 *мμ*, а кол-во Co^{2+} — по калибровочной кривой, построенной при 460 *мμ*. Закон Бера соблюдается при 0,01—0,06 *г-ион/л* Ni^{2+} и 0,001—0,006 *г-ион/л* Co^{2+}. Разница результатов весового и фотометрич. определений $\leqslant 5\%$ для Ni^{2+} и $\leqslant \pm 10\%$ для Co^{2+}. Определению не мешают Fe(3+) при конц-ии до 0,01 *M*, Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} и многие анионы; Cu, Cr и Mn мешают. Комплекс Ni^{2+} с I устойчив при pH 6—14, а Co^{2+} — при pH 1—14.

А. Зозуля

54710. Весовое определение палладия 1,2-циклогександиондиоксимом (ниоксимом). Пшеницын Н. К., Ивонина О. М., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 121—127

Р-р $PdCl_2$, содержащий 10—25 *мг* Pd, разбавляют водой до ~ 200 *мл* и прибавляют перегнанную HCl, создавая 3%-ную кислотность по объему (pH 0,5). Р-р нагревают на водяной бане, прибавляют 30%-ный избыток 0,8%-ного р-ра ниоксима и продолжают нагревать до коагуляции осадка. Горячий р-р фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4. Осадок промывают на фильтре горячей водой, сушат 1 час при 110—120°, охлаждают и взвешивают. Pd можно определять в присутствии других Pt-металлов при соотношении Pd ; Pt : Rh : Ir = = 25 : 25 : 5 : 2,5. Ni, Cu, Fe^{3+} и Pb определению не мешают. Влияние 10-кратных кол-в Fe устраняют прибавлением 5%-ного р-ра комплексона III. Ниоксим имеет следующие преимущества перед диметилглиоксимом: растворимость в воде, повышение чувствительности определения и сокращение продолжительности анализа.

Ф. Липкова

54711. Реакция Лассеня для углерода. Соцци, Нидерл (Lassaigne test for carbon. Sozzi J. A., Niederl J. B.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1512—1514 (англ.; рез. нем., франц.)

Известная качеств. р-ция Лассеня для открытия N, проводимая в присутствии C, применена для открытия C в присутствии N. В сухую пробирку из стекла пирекс вносят с помощью щипцов 2—5 *мг* металлич. Na, такое же кол-во $(NH_4)_2SO_4$ и несколько *мг* исследуемого в-ва. Если в-во жидкое, то его вносят с помощью открытого с обоих концов короткого куска капиллярной трубки, помещая его целиком в пробирку. Смесь осторожно нагревают на микрогорелке, пока идет р-ция, что узнается по выделению белого дыма, по отложению черного налета и по слабым вспышкам пламени. Перегрева смеси следует избегать. По охлаждении вводят 1 каплю воды (реагирует с остатками Na), затем еще несколько капель воды до объема р-ра 0,3 *мл*. Вносят небольшой кристаллик (~2 *мг*) $FeSO_4$, перемешивают, нагревают до кипения, охлаждают и выливают в углубление стеклянной пластинки. Отбирают с помощью капиллярной пипетки ~ 10 *μл* прозрачного р-ра и переносят в другое углубление пластинки. Если в капилляр попал осадок, то его собирают центрифугированием в замазанный замазкой конец капилляра, который затем отрезают и отбрасывают. В прозрачный, не обязательно бесцветный р-р вводят 1—2 *мг* мелких кристалликов $Fe_2(SO_4)_3$ и подкисляют несколькими каплями 10%-ной HCl. Появление синей окраски указывает на присутствие C в исходном образце. Никакие органич. в-ва (за исключением азотсодержащих) не дают положительной р-ции на C. Глухой опыт с неорганич. в-вами дает окраску от желтовато-зеленого до коричневато-зеленого тона, которая резко отличается от чисто синей окраски для C.

А. Горюнов

54712. Метод определения окиси углерода в воздухе при помощи индикаторных трубок. Мохов Л. А., Демидов А. В., Лабор. дело, 1957, № 1, 48—50

Установлено, что сульфат Pd является наиболее удобным индикатором для определения CO в воздухе. Устойчивость реактива повышается добавлением $(NH_4)_2SO_4$, а чувствительность — добавлением молибдата аммония. Приведена методика приготовления индикаторного силикагеля, содержащего указанные в-ва. При определении CO через трубку, содержащую слои силикагеля и индикаторного геля, пропускают при помощи шприца 50 *мл* воздуха в течение 1 мин. и через 0,5 мин. производят сравнение со стандартной шкалой.

Р. Моторкина

54713. Быстрый производственный способ определения кремния в чугуне. Греммингер, Пьятти (Betriebsanalytische Schnellbestimmung von Silicium in Gußeisen. Gremminger Jacques, Piatti Luigi), Chimia, 1957, **11**, № 2, 48—50 (нем.)

Для определения Si в чугуне, в котором он присутствует в форме FeSi (80—90%) и SiO_2, анализируемую пробу обрабатывают крепкими к-тами для превращения FeSi в нерастворимую форму кремневой к-ты. Тонкоизмельченную навеску 200 *мг* обрабатывают 7 *мл* конц. $HClO_4$, 3 каплями конц. HNO_3 и 4 каплями конц. HCl, нагревают до выделения нитрозных газов, кипятят 3 мин. (до появления белых паров), добавляют 30 *мл* воды (70—90°) и фильтруют. Осадок промывают 10%-ной HCl, озоляют, прокаливают в токе O_2 в муфельной печи (3 мин.) и взвешивают. Продолжительность анализа 10 мин.; максим. погрешность 0,1% Si.

Т. Леви

54714. К вопросу определения азота в комплексных соединениях. Гринберг А. А., Симонова Л. К. Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 160—162

Для определения N в комплексных соединениях,

содержащих различные амины, восстанавливают комплексообразователь при помощи $FeSO_4$ в щел. среде и затем отгоняют NH_3. Установлена возможность раздельного определения N в комплексных соединениях, содержащих наряду с NH_3 и легко летучими аминами также этаноламин, родано- и нитратогруппы.
В. Сазанова

54715. Быстрый метод определения фосфора. Фернлунд, Цехнер, Улуфссон (Snabb metod för bestämning av fosfor. Fernlund Uno, Zechner Sepp, Olofsson Rune), Jernkontorets ann., 1956, **140**, № 5, 386—388 (шведск.; рез. нем.)

Для определения P в рудах модифицирован ранее предложенный метод (РЖХим, 1956, 1156) с применением хинолинмолибдатного реактива (I). I приготовляют смешением р-ра 100 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ в 250 *мл* воды, 115 *мл* конц. HCl и 100 *мл* конц. HNO_3 с р-ром 14 *мл* хинолина в 160 *мл* воды, 75 *мл* конц. HCl и 60 *мл* конц. HNO_3 с последующим фильтрованием через 24 часа. К р-ру 0,5 *г* пробы в 12 *мл* конц. HCl прибавляют 1 *мл* р-ра $KClO_3$ (60 *г/л*), 80—100 *мл* кипящей воды и 20 *мл* I. Осадок фосфомолибдата хинолина отфильтровывают, промывают 1 *M* р-ром HNO_3 и 0,2 *M* р-ром KNO_3, затем смывают водой (50 *мл*) в колбу для титрования, растворяют в титрованном р-ре NaOH и оттитровывают избыток NaOH стандартным р-ром HCl по фенолфталеину (0,4%-ный спирт. р-р). Продолжительность определения ~ 3,5 мин. Н. Туркевич

54716. Определение общего и радиоактивного фосфора в небольших пробах растительных материалов весовым методом Лоренца. Стшеменский, Вильямс (Total and radioactive phosphorus determination in small plant samples using the gravimetric method of Lorenz. Strzemieński K., Williams R. M.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1955, **B37**, № 3, 243—254 (англ.)

Общий P определяют весовым методом Лоренца, для измерения радиоактивного P осадок фосформолибдата аммония переводят в $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Оба определения производят в одной и той же пробе. Указанный метод точнее, чем другие известные методы. Приведен математич. метод учета ошибок, позволяющий отличить эксперим. ошибки от ошибок, обусловленных флуктуацией радиоактивности.
Д. Гродзенский

54717. Фотометрическое определение мышьяка в техническом железе при помощи диэтилдитиокарбамината серебра. Вечержа, Бибер (Fotometrické stanovení arsenu v technickém železe pomocí diethyldithiokarbaminanu stříbrného. Večeřa Zdeněk, Bieber Boleslav), Slévárenství, 1956, **4**, № 12, 366—370 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Железо растворяют в смеси HNO_3 и 40%-ной H_2O_2, р-р выпаривают с конц. H_2SO_4 до удаления HNO_3, восстанавливают As(5+) сначала до As^{3+} с помощью конц. HCl и $SnCl_2$, а затем до AsH_3 действием Zn; образующийся AsH_3 поглощают пиридиновым р-ром диэтилдитиокарбамината Ag (р-р 3,4 *г* $AgNO_3$ в 200 *мл* воды смешивают с р-ром 4,5 *г* купрала — диэтилдитиокарбамината Na — в 200 *мл* воды; образующийся желтый осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают над P_2O_5, растворяют в 200 *мл* пиридина). Для построения калибровочной кривой используют р-р 1,320 *г* As_2O_3 в 1 *л* воды, содержащей 5 *мл* 15%-ного NaOH. AsH_3 с диэтилдитиокарбаминатом Ag образует красную окраску, интенсивность которой подчиняется закону Бера при < 40 γ As в 10 *мл*. Продолжительность определения 2,5—3 часа; погрешность ±0,0004% As (сотые доли процента As) или ±0,006% As (десятые доли процента As). Определению As мешает Sb.
Н. Туркевич

54718. Микроопределение арсената в присутствии арсенита. Даниэлс (The micro-determination of arsenate in the presence of arsenite. Daniels M.), Analyst, 1957, **82**, № 971, 133—135 (англ.)

Метод определения AsO_4^{3-} в присутствии AsO_3^{3-} основан на получении 12-молибденомышьяковой к-ты, которую затем селективно экстрагируют и восстанавливают до молибденовой сини. Анализируемый р-р (10 *мл*) добавляют к 5 *мл* 2 н. H_2SO_4 и в полученный р-р вводят 5 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония и 20 *мл* *изо*-C_4H_9OH. Встряхивают 3 мин. и органич. слой промывают встряхиванием с 1 н. H_2SO_4 (2×10 *мл*). 12-молибденомышьяковую к-ту восстанавливают добавлением 30 *мл* 0,4%-ного р-ра $SnCl_2$ в 1 н. H_2SO_4 (р-р 25 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 100 *мл* конц. HCl разбавляют серной к-той) и встряхиванием в течение 30 сек. Органич. слой разбавляют спиртом до 25 *мл* и фотометрируют в 1-*см* кювете с красным светофильтром (740 *мμ*). Закон Бера соблюдается при ≤ 1,00 Чувствительность метода соответствует $5 \cdot 10^{-6}$ *M* As(5+). As(3+) при ≤ 0,1 *M* конц-ии не мешает. Фосфат, силикат и германат мешают. И. Каринская

54719. О химическом определении атмосферного озона. Танаевская, Васси (Sur le dosage chimique de l'ozone atmosphérique. Tanaevsky Olga, Vassy Arlette), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 7, 924—925 (франц.)

Для проверки точности результатов, получаемых при определении O_3 в воздухе с помощью автоматич. прибора (РЖХим, 1954, 46842), изучено влияние присутствующих в воздухе окислов N, в частности NO_2, на процесс разложения KJ. Опыты выполняли с двумя приборами; между емкостью с воздухом и одним из приборов помещали абсорбер с тунговым маслом, поглощающим NO_2. При содержании NO_2 в воздухе $0,9 \cdot 10^{-8}$ и $0,3 \cdot 10^{-8}$% результаты определения O_3 при помощи обоих приборов оказались идентичными. Сделан вывод, что присутствие в воздухе NO_2 не влияет на результаты определения O_3 при помощи указанного прибора. И. Каринская

54720. Определение сульфат-иона титрованием раствором нитрата свинца в присутствии дитизона в качестве индикатора. Арчер (The titrimetric determination of sulphate with lead nitrate as titrant and dithizone as indicator. Archer E. E.), Analyst, 1957, **82**, № 972, 208—209 (англ.)

Пробу анализируемого р-ра, содержащего 0,2—0,4 *мэкв* SO_4^{2-}, помещают в конич. колбу емк. 250 *мл*, разбавляют водой до 10 *мл*, добавляют 2 капли бромфенолового синего и нейтрализуют 0,02 н. р-рами NH_4OH или HNO_3 до бледно-зеленой окраски. Добавляют 1 *мл* 20%-ной (по объему) CH_3COOH, 50 *мл* ацетона, 1 *мл* 0,1%-ного ацетонового р-ра дитизона и титруют 0,02 н. р-ром $Pb(NO_3)_2$ до перехода окраски из зеленой в устойчивую пурпурную. Металлы, образующие окрашенные комплексы с дитизоном, удаляют хроматографич. методом (напр., Cu отделяют пропусканием анализируемого р-ра через колонку с амберлитом IR-120 в H-форме). Метод применим для определения S в органич. в-вах, которые предварительно разлагают нагреванием с HNO_3 в запаянной трубке при 280°. Cl^- удаляют выпариванием с избытком HNO_3. Получены вполне удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

54721. Новый метод определения сульфата в ваннах для хромирования. Китч (A new method for the determination of sulphate in chromium plating solutions. Keattch C. J.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 1, 2—6 (англ.)

Метод определения SO_4^{2-} в ваннах для хромирования основан на восстановлении SO_4^{2-} смесью HJ, H_3PO_2 и HCl до S^{2-} и титриметрич. оценке кол-ва

последнего. Восстановление ведут в круглодонной реакционной колбе (РК), снабженной боковым отводом для подачи N_2 и вертикальным холодильником; конец последнего через 2 аллонжа и помещенную между ними трубку из поливинилхлорида (с винтовым зажимом) соединен с делительной воронкой (ДВ) и конич. колбой (КК). В КК вводят 10 *мл* 5 *M* H_3PO_4 и несколько миллилитров р-ра крахмала. Винтовой зажим закрывают, а кран у ДВ открывают. К боковому отводу, расположенному над ДВ, присоединяют источник вакуума и эвакуируют прибор. Затем кран у ДВ закрывают, зажим открывают и источник вакуума отсоединяют. В ДВ вводят 10 *мл* 5 н. NaOH. В РК вводят 30 *мл* смеси к-т (кипятят 1 час смесь 200 *мл* 55%-ной HJ, 200 *мл* HCl, уд. 1,18, и 50 *мл* ~ 50%-ной H_3PO_2), добавляют анализируемый р-р и начинают подачу N_2 со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек. Содержание РК осторожно кипятят 1 час, промывают трубку, погруженную в р-р NaOH, спускают р-р в КК, вносят в ДВ 25 *мл* 0,02 н. J_2 и медленно спускают этот р-р в КК. Затем КК отсоединяют и титруют ее содержимое 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Параллельно ведут контрольный опыт. Т. Леви

54722. Об анионообменных смолах дауэкс-1 и дауэкс-2. Непосредственное разделение органического и минерального йода. Быстрое определение йодоаминокислот, меченных изотопом J^{131}. Бланке, Меньель, Мунье, Тобиаш (A propos des résines échangeuses d'anions dowex 1 et 2. Séparation immédiate de l'iode organique et de l'iode mineral. Dosage rapide des acides aminés iodés marqués au moyen de ^{131}J. Blanquet P., Meyniel G., Mounier J., Tobias C. A.), Bull. Soc. chim. biol., 1957, 39, № 4, 419—424 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод основан на использовании весьма высокой прочности связи элементарного йода и йодидов с анионообменной смолой дауэкс-1 или дауэкс-2. Смолу в гидроксильной форме помещают в колонку (К) длиной 15 и диам. 1,5 *см*. В верхнюю часть К вводят анализируемый р-р, промывают К водой, а затем элюируют йодоаминокислоты пропусканием 0,1—0,2 н. HCl со скоростью 40—50 *мл/час*. При этом элементарный йод и йодиды остаются на К. На смоле дауэкс-2 выполняют колич. разделение тироксина, монойодтирозина и дийодтирозина, но элюирование длится очень долго. На смоле дауэкс-1 процесс проводится гораздо быстрее, но разделение смеси к-т на компоненты в этом случае менее четкое. Для извлечения йодидов через К пропускают 100—150 *мл* 3 н. NaBr. Метод можно использовать для разделения на компоненты весомых кол-в гидролизата щитовидной железы. Н. Полянский

54723. Новый спектрофотометрический метод определения малых количеств хлоридов при помощи роданида двухвалентной ртути. Ивасаки, Уцуми, Хагино, Одзава (A new spectrophotometric metrod for the determination of small amounts of chlodide using the mercuric thiocyanate method. Iwasaki Iwaji, Utsumi Satori, Hagino Ken, Ozawa Takejiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 860—864 (англ.)

Метод состоит в фотометрировании при 460 *мμ* оранжево-красных р-ров, получающихся при добавлении к анализируемому р-ру, содержащему Cl^-, азотнокислого р-ра Fe^{3+} и спиртово-диоксанового р-ра $Hg(SCN)_2$. При конц-ии Cl^- 3—80γ */мл* к 2,5 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 1 *мл* р-ра Fe-квасцов (8 *г* $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 100 *мл* 6 н. HNO_3) + 3 *мл* р-ра $Hg(SCN)_2$ (100 *мг* $Hg(SCN)_2$ в 100 *мл* смеси C_2H_5OH-диоксан, 1 : 9) и фотометрируют через 10 мин. При конц-ии Cl^- 0,05—5 γ/*мл* к 5 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 1 *мл* р-ра Fe-квасцов + 1,5 *мл* р-ра $Hg(SCN)_2$ (100 *мг* $Hg(SCN)_2$ в 100 *мл* смеси C_2H_5OH-диоксан, 1 : 2) и фотометрируют. Окраска р-ров устойчива и подчиняется закону Бера при конц-ии до 50 γ~/*мл* Cl^-. Воспроизводимость результатов при конц-ии Cl^- 5—80 γ */мл* и 0,05—5 γ/*мл* соответственно равна ±1% и ±0,05 γ~. Определению Cl^- мешают Br^-, J^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BrO_3^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Однако при определении Cl^- в природных водах благодаря малому содержанию указанных ионов затруднений не возникает. А. Зозуля

54724. Потенциометрическое определение хлоридов. Браун, Джэксон (A note on the potentiametric determination of chloride. Brown J. G., Jackson R. K.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1955, 65, 187 (англ.)

Для определения Cl^- в растительных материалах предложен метод потенциометрич. титрования; в качестве электрода сравнения при постоянной величине pH можно использовать стеклянный электрод. Индикаторным электродом служит Ag-электрод. Навеску высушенного и растертого материала 0,5 *г* перемешивают с 100 *мл* ~ 10 н. HNO_3 и оставляют на 10—12 час. Полученную суспензию титруют стандартным р-ром $AgNO_3$ в pH-метре Бекмана (модель H_2). Для сохранения постоянства pH, для калибровки pH-метра и приготовления стандартного р-ра $AgNO_3$ употребляют HNO_3 с тем же pH, что и при экстракции растительного материала. Для различных образцов листьев pH суспензии изменялся незначительно. Отмечено слабое смещение конечной точки титрования при большей продолжительности титрования. Результаты описанного метода и метода AOAC отличаются лишь на ~0,05%. Т. Леви

54725. Открытие и определение хлоритов в присутствии хлоратов. Леви, Рес-Гаррини (Riconoscimento e determinazione dei cloriti accanto ai clorati. Levi Giorgio Renato, Res Garrini Erminia), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 1, 7—10 (итал.)

Изучена р-ция ClO_2^- с $NiSO_4$ в щел. среде. К 1 микрокапле р-ра $NiSO_4$ (~60 γ Ni^{2+}) прибавляли 1 микрокаплю р-ра NaOH (200 γ NaOH) и 1 микрокаплю анализируемого р-ра. Нагревали несколько минут при 40—50°. В присутствии ClO_2^- развивается черная окраска, распространенность которой зависит от кол-ва ClO_2^-. Чувствительность р-ции соответствует 1 γ ClO_2^-; ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^- и JO_4^- не мешают. Установлено, что р-р $Co(OH)_2$, применяемый в небольшом избытке, количественно (в щел. среде) восстанавливает ClO_2^- до Cl^- при нагревании. К 1 *M* $CoSO_4$ добавляют 2 н. NaOH (избыток ~1%), вводят анализируемый р-р (кол-во Cl^- определяют предварительно) и выдерживают смесь 2 часа на водяной бане. Затем охлаждают, разбавляют до определенного объема и определяют содержание Cl^- в фильтрате. Метод дает точные результаты; ClO_3^- не мешает. Т. Леви

54726. Определение малых количеств мышьяка. Сообщение 2. Быстров С. П., Паршиков Ю. И., Аптечн. дело, 1957, 6, № 1, 38—42

Проведено сравнительное изучение методов фиксации AsH_3 индикаторной бумажкой. Экспериментально проверены метод ГОСТ (с вертикальным расположением полоски индикаторной бумажки шириной 3 *мм*, пропитанной р-ром $HgBr_2$) и метод фильтрования (фильтрование через бумажку, расположенную горизонтально, т. е. перпендикулярно направлению движения газов). При методе фильтрования повышается чувствительность за счет уменьшения диаметра окрашенного пятна; при определении малых кол-в As (0,01—2 γ) при помощи бромно-ртутной индикаторной

бумажки диам. 5 *мм* надежно и удобно открывается $\geqslant 0{,}25\ \gamma$; по методу ГОСТ с прямоугольной полоской бумаги надежно открывается $\geqslant 1\ \gamma$ As, а по методу ГОСТ с заостренной бумажкой $\geqslant 0{,}5\ \gamma$ As. Исследование чувствительности сулемовой индикаторной бумаги показало, что метод фильтрования при диам. пятна 5 *мм* и метод ГОСТ с полоской бумажки шириной 3 *мм* позволяет надежно открывать $\geqslant 2\ \gamma$ As, а метод ГОСТ с заостренной бумажкой $\geqslant 1\ \gamma$ As. Методы с бромно-ртутной индикаторной бумажкой в общем чувствительнее тех же методов с сулемовой бумажкой. Наиболее надежным, чувствительным и удобным является метод фильтрования с бромно-ртутной бумажкой (диам. 5 *мм*). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 14221. Б. Шемякин

54727. **Серный метод определения кислорода (окислов) в металлах. Сообщение 2. Определение микропримесей кислорода в меди, никеле, хроме и молибдене. Бабко А. К., Волкова А. И. Драко О. Ф.**, Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 136—140

Для определения $10^{-4}\%$ O_2 в металлич. Cu и Ni, а также в сплавах Mo-Ni, W-Ni (0,1—0,9% O_2), Cr-Mo (0,01—0,014% O_2) и некоторых других сплавах (навеска 1 *г*) применен серный метод (Бабко А. К. и др., Завод. лаборатория, 1956, **22**, 6). Продолжительность анализа 5—6 час. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 78488. Л. Горин

54728. **К применению метода комплексометрического анализа в металлургических лабораториях. Венглер, Аузель** (Ein Beitrag zur Anwendung komplexometrischer Analysenverfahren im Eisenhüttenlaboratorium. Wengler Hans-Léon, Ausel Werner), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, **28**, № 1, 7—12 (нем.)

Описаны преимущества и затруднения, возникающие при применении метода комплексометрич. анализа в металлургич. лабораториях. При определении суммы CaO + MgO в известняках с низким содержанием MgO рекомендуется прибавлять комплексонат Mg; при определении CaO после удаления SiO_2 рекомендуется маскировать 3-валентные металлы триэтаноламином. Для определения P_2O_5 в размолотом томасовском шлаке осадок $MgNH_4PO_4$ растворяют в HCl и, не отфильтровывая, титруют р-ром комплексона III после добавления аммиачного буферного р-ра и ~ 300 *мл* горячей воды. Р-р комплексона (~$^1/_{14}$ *M*) устанавливают таким образом, чтобы 1 *мл* титранта был эквивалентен 1% P_2O_5. Перед титрованием 80—90% присутствующего Mg связывают в комплекс добавлением р-ра комплексона III. Затем добавляют аммиачный буферный р-р и титруют при pH 8,3—8,5. И. Каринская

54729. **Косвенное определение свободного титана и кислорода в титан-кислородных сплавах методом выделения водорода. Страуманис, Чжен, Шлехтен** (Indirect determination of free titanium and of oxygen in titaniumoxygen alloys by hydrogen evolution method. Straumanis M. E., Cheng C. H., Schlechten A. W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1883—1884 (англ.)

Метод основан на растворении сплава в HF и измерении объема выделяющегося H_2 по ур-ниям $Ti + 3HF \rightarrow TiF_3 + 1{,}5H_2$ (чистый Ti) и $TiO + 3HF \rightarrow TiF + xH_2O + (1{,}5 - x)H_2$ (сплав Ti — O); кол-во Ti определяют непосредственно по объему выделившегося H_2, а содержание O — по степени уменьшения кол-ва выделяющегося H_2. Полученные результаты в пределах 1% согласуются с данными ранее описанного метода (Rahm J. A., Analyt. Chem., 1952, **24**, 1832). Метод пригоден только для анализа сплавов, нацело растворяющихся в HF и не содержащих карбидов, нитридов, а также металлов, способных к вытеснению H_2. Содержание O в сплавах не должно превышать 33,4 вес.%. Н. Полянский

54730. **Разделение и определение редких металлов. Ким Нэ Су** (희유 금속의 분리 및 정량에 관한 몇 가지 문제. 김내 수), 대학 신문, Тэхан синмун, 1956, 27 марта, 2—3 (кор.)

54731. **Новый метод растворения огнеупорных материалов с целью их анализа. Тромб, Фоэкс** (Sur une nouvelle méthode d'attaque des réfractaires en vue de leur analyse. Trombe Félix, Foëx Marc), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 3, 354—356 (франц.)

Метод основан на сплавлении огнеупорных материалов с известью (**I**). Смесь определенных кол-в анализируемого в-ва и **I** помещают на Al-пластинку, охлаждаемую водой, и нагревают с помощью солнечного нагревателя (интенсивность освещения 300 *кал/см²/сек*; т-ра Al-пластинки $\leqslant 200°$). В случае необходимости смесь помещают на Al-пластинку, находящуюся под стеклянным колпаком, и производят сплавление без доступа воздуха. Продукт 1-го сплавления в некоторых случаях помещают на слой **I**, покрывают таким же слоем сверху и снова нагревают. Если подобную обработку провести еще раз, то полученный продукт обычно легко растворяется в к-тах. В р-ре может быть выполнено фотометрич. определение следов SiO_2, Fe_2O_3 и TiO_2, содержащихся в огнеупорных материалах. Н. Полянский

54732. **Анализ специальных видов керамического сырья. II. Анализ окиси бария и окиси стронция. Плоцек** (Rozbory zvláštních keramických surovin. II. Rozbor kysličníku barnatého a strontnatého. Plocek Ladislav), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 6, 145—147 (чешск.)

Описано определение малых кол-в Fe_2O_3 (роданидным или α,α'-дипиридиловым методом), MgO (осаждением р-ром $(NH_4)_2HPO_4$ после отделения щел.-зем. элементов в виде карбонатов), CaO (осаждением в виде оксалата или титрованием комплексоном III после экстрагирования $Ca(NO_3)_2$ спиртом и эфиром), BaO (полярографически или осаждением в форме $BaSiF_6$) и SrO (осаждением совместно с Ba в форме сульфатов и по разности после полярографич. определения Ba) в синтетич. $BaCO_3$ и $SrCO_3$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 1265. Д. Шапиро

54733. **Анализ растворов травильных ванн с применением ионного обмена. Неш, Хас** (Analysis of pickling bath solution using ion exchange. Nesh Florence, Haas Edward C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 2034 (англ.)

Для анализа травильных р-ров, используемых для очистки поверхности Al и его сплавов, используют методы титрования и ионного обмена. 5 *мл* анализируемого азотнокислого р-ра разбавляют до 250 *мл*. В одной аликвотной порции р-ра 25 *мл* сначала определяют HNO_3 титрованием до pH 3,5 (или по метиловому оранжевому), а затем — содержание Al-солей титрованием до pH 7 (или по фенолфталеину). Другую аликвотную порцию р-ра 25 *мл* пропускают через колонку, содержащую 40 *г* смолы амберлит IR-100 в H-форме, и титрованием элюата определяют общее содержание солей и HNO_3 в анализируемом р-ре. По разности результатов последнего и 2 предыдущих титрований находят содержание Na_2SO_4. Н. Полянский

54734. **Анализ нитрата кальция при помощи нитрона. Петров Е. В.**, Научн. тр. Новочеркасск. политехн. ин-т, 1956, **27(41)**, 205—206

Метод весового определения связанного N при помощи нитрона применен к анализу кальциевой селитры. Навеску 0,1—0,2 *г* растворяют в воде, р-р подкисляют разб. HCl, нагревают до кипения и добавляют 10—12 *мл* 10%-ного р-ра нитрона в 5%-ной CH_3COOH.

Р-р с осадком охлаждают, оставляют на 10—12 час., фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок промывают водой и высушивают до постоянного веса при 105°. По весу осадка рассчитывают содержание $Ca(NO_3)_2$. Р. Моторкина

54735. **Микроопределение двуокиси углерода, кислорода, окиси углерода и водорода в газовых смесях по методу Крога. Форман** (The microdetermination of carbon dioxide, oxygen, carbon monoxide, and hydrogen in gaseous mixtures by the Krogh method. Foreman J. K.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1481—1487 (англ.; рез. нем., франц.)

В стеклянную трубку, оканчивающуюся тонкой стеклянной перегородкой и заполненную сухим глицерином, вводят под атмосферные давлением пузырек исследуемой смеси газов (объем $\leqslant 1$ *μл*) и измеряют его первоначальный диаметр с помощью микроскопа в единицах шкалы окулярного микрометра. Затем пузырек газа погружают последовательно в ряд поглощающих жидкостей и после промывки каждый раз глицерином от избытка реактива производят повторные измерения диаметра оставшегося пузырька газа. Сначала поглощают CO_2 в 10%-ном р-ре KOH в глицерине, затем O_2 — в 5%-ном р-ре пирогаллола в 12 н. NaOH или в 0,7%-ном р-ре $Na_2S_2O_4$ в 4 н. NaOH, CO — в р-ре 20 *г* свежеосажденной Cu_2Cl_2 в 100 *мл* 6 н. NH_4OH, содержащем 0,5 *г-экв/л* NH_4Cl, и, наконец, H_2 — в 1,4%-ном кол. р-ре металлич. Pd в насыщ. р-ре пикрата Na, стабилизированном протальбиновой к-той. Необходимо введение поправок на вторичные явления растворения газов в тех р-рах, в которых не происходит хим. поглощения. Величину поправок определяют предварительным проведением чистых индивидуальных газов через все стадии анализа. Предельная чувствительность метода по отношению к каждому отдельному газу порядка 0,5%. Стандартное отклонение результатов от среднего значения колеблется в пределах 0,24—0,55. Метод относительно свободен от мешающего влияния обычно встречающихся газов, как, напр., окислы S и N, галогены и H_2S. Преимуществом метода является также простота аппаратуры. А. Горюнов

54736 К. **Анализ минерального сырья. Изд. 2-е, перераб. и доп.** Ред. **Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В.** Л., Госхимиздат, 1956, XXVIII, 105 стр., илл., 37 р. 50 к.

54737 К. **Анализ минеральных вод. Бахман В. И., Крапивина С. С.** М., Медгиз, 1956 (1957), 168 стр., илл., 5 р., 15 к.

54738 Д. **Новый быстрый метод карбидного анализа. Тананаева А. Н.** Автореф. дисс., канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1957

См. также: Определение микроколич. Са 17328Бх; СО 17354Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. П. Бусев, Ф. П. Судаков*

54739. **Перспективы развития органического структурного анализа. Кузнецов В. И.,** Вестн. АН СССР, 1957, № 1, 13—29

Для открытия органич. соединений (ОС), содержащих определеннные функциональные группы, рекомендуется метод «обратного применения», основанный на использовании в качестве реактивов на ОС ионов тех элементов, которые могут быть открыты с помощью указанных ОС. В качестве примеров отмечены применения W (6+) и Ti (4+) для открытия (в присутствии H_2SO_4) легко окисляющихся фенолов, $Hg(NO_3)_2$ для открытия α-нафтола и его замещенных и молибдата для открытия 1,2-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты. Возможно также использование цветных р-ций, основанный на маскирующем комплексообразовании. Обсуждено влияние на аналитич. р-ции ОС особенностей строения ОС; указаны возможности использования этих р-ций для расшифровки и уточнения строения ОС, а также для колич. определения ОС. Т. Леви

54740. **Успехи современного органического элементарного микроанализа. III. Хлор, бром, йод, фтор, сера. Кайнц** (Zur neueren Entwicklung der organischen Mikro-Elementaranalyse. III: Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel. Kainz G.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 1-2, 8—13 (нем.)

Обзор методов определения галоидов и S. Библ. 81 назв. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 1271. М. Пасманик

54741. **Микроопределение хлора в органических соединениях. Инглис** (A note on the microdetermination of chlorine in organic compounds. Inglis A. S.), Mikrochim. acta, 1956, № 10, 1488—1489 (англ.; рез. нем., франц.)

Ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 72022) микроопределения Cl, Br и J в органич. соединениях усовершенствован в отношении расширения области приложения и точности определения Cl. Первоначальная пропись для Cl, включавшая сплавление с Na_2O_2, удаление катионов ионным обменом из разб. щел. р-ра и потенциометрич. титрование аликвотной порции р-ром $AgNO_3$, давала завышенные результаты для образцов с низким содержанием Cl. Причиной этого явления оказалась относительно высокая растворимость AgCl, влияние которой становится все более заметным по мере уменьшения конц-ии Cl в титруемом р-ре. Во избежание связанных с этим явлением ошибок автор рекомендует брать для анализа такую навеску образца, чтобы конц-ия Cl в р-ре для титрования всегда была приблизительно одинаковой. При анализе образцов с очень большим содержанием Cl, когда навеска становится слишком малой для отвешивания на микровесах, рекомендуется предварительно растворять подходящую навеску в 100 *мл* воды и брать для анализа соответствующую аликвотную порцию р-ра. При анализе образцов с очень низким содержанием Cl рекомендуется к р-ру перед титрованием прибавлять известное кол-во стандартного р-ра NaCl. Такой прием облегчает определение конечной точки при потенциометрич. титровании Cl. Для ополаскивания бомб рекомендуется применять горячую дистил. воду, постоянное кол-во катионита (27 *г*) и всегда только 0,01 н. стандартный р-р $AgNO_3$ для потенциометрич. титрования Cl. Отмечено также, что катализатор из Pt-черни после длительной работы может приводить к заниженным результатам. А. Горюнов

54742. **Микро- и полумикроопределение азота гидрированием органических веществ. Гельман Н. Э., Коршун М. О.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 1, 128—133 (рез. англ.)

Разработан новый микро- и полумикрометод определения N в органич. в-вах, заключающихся в быстром пиролизе анализируемого в-ва при 400° в атмосфере H_2, превращении N в NH_3 над Fe-катализатором, поглощении NH_3 титрованным р-ром $KH(JO_3)_2$ и йодометрич. титровании избытка последнего. Метод применим для анализа аминосоединений и гетероциклич. соединений, содержащих C, H, O, N и S. Установлено, что Fe-катализатор при определении N в S-содержащих соединениях отравляются медленнее,

чем применявшейся ранее для этой цели Ni-катализатор. Метод применим при любой навеске и любом содержании N в анализируемом в-ве. Применяется та же аппаратура, что и для определения S методом гидрирования. Слой катализатора в трубке для разложения нагревают электропечью до 400—420°, контролируя т-ру при помощи термопары, наливают в приемник 5—7 *мл* 0,02 н. $KH(JO_3)_2$ и присоединяют приемник пришлифованной частью к отводному колену трубки для разложения, а другим концом к аспиратору. Навеску берут в обычной кварцевой пробирке и при закрытом кране аспиратора и открытом кране аппарата Киппа помещают в трубку для разложения на расстоянии 2—3 *см* от электропечи. Затем закрывают трубку, постепенно открывают кран аспиратора, устанавливают скорость H_2 30—40 *мл/мин* и ставят горелку к открытому концу пробирки с навеской. Разложение навески продолжается в среднем 7—10 мин., за это время через трубку проходит 200—400 *мл* H_2. Содержимое приемника переносят в конич. колбу емк. 100 *мл* с пришлифованной пробкой, трижды ополаскивают приемник холодной водой, сливая промывную жидкость в ту же колбу, прибавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра KJ, выдерживают 5 мин. в ледяной воде и титруют выделившийся J_2 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Продолжительность одного определения 30 мин. Результаты вполне удовлетворительны.
Р. Моторкина

54743. **Определение элементарной серы в нефтях и нефтепродуктах полярографическим методом. Оболенцев Р. Д., Айвазов Б. В., Ратовская А. А.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 1 (рез. англ.)

Разработан полярографич. метод определения серы в сырой нефти и в лигроиновых, керосиновых и соляровых фракциях. Применяли визуальный полярограф Горьковского ин-та химии (модель М-8-200) с зеркальным гальванометром типа ГЗС-47; ячейка помещалась в воздушном термостате, поддерживающем т-ру с точностью ±0,5°. Электродом сравнения служил Hg_2Cl_2-полуэлемент, в качестве фона — смесь 50 вес. % бензола, 47 вес. % 90%-ного C_2H_5OH, 2 вес. % воды, 0,3 вес. % лед. CH_3COOH и 0,7 вес. % CH_3COONa. O_2 удаляли пропусканием H_2. Установлено, что потенциал полуволны S зависит от конц-ии S, а высота волны пропорциональна конц-ии при 0,01—0,002% S. Присутствие меркаптанов мешает полярографич. определению S, алифатич. сульфиды и дисульфиды — не мешают. Коэф. пропорциональности в ур-нии $i_d = kc$, где i_d — диффузионный ток, c — конц-ия S, уменьшается с повышением температурного интервала фракции. Чувствительность метода 0,002—0,008%.
Р. Моторкина

54744. **Определение органически связанного хлора в нефтяных фракциях с использованием водородно-кислородной горелки. Гранателли** (Determination of organically bound chlorine in petroleum fractions with oxyhydrogen burner. Granatelli Lawrence), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 238—241 (англ.)

Органически связанный Cl в нефтяных фракциях сожжением анализируемого образца в пламени водородно-кислородной горелки превращают в HCl. Продукты сожжения поглощают деминерализованной водой и образующиеся ионы Cl^- определяют потенциометрич. титрованием р-ром $AgNO_3$(Ag- и Hg_2Cl_2-электроды). При 10—100 ч. Cl на 1 млн. стандартное отклонение результатов титрования составляет ~2 ч. Cl на 1 млн. Предложенный метод сожжения быстр (~30 *мл/час*) и применим ко многим углеводородам нефтяных фракций. Введены некоторые упрощения и усовершенствования в конструкцию водородно-кислородной горелки Бекмана.
Е. Мильвицкая

54745. **Технический анализ. Стивен** (Analysis for indystry. Stephen William I.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 383, 34—36; № 384, 87—88 (англ.)

Обзор успехов в определении органич. функциональных групп. Библ. 43 назв.
Ф. С.

54746. **Быстрый метод определения перекисных групп на поверхности угля. Чалишазар, Спунер** (A rapid method for the determination of peroxide groups on coal. Chalishazar B. H., Spooner C. E.), Fuel, 1957, 36, № 1, 127—128 (англ.)

Для определения перекисных групп (ПГ), образующихся на поверхности угля при низкотемпературном окислении (Jones R. E., Townend D. T. A., Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 297, Inst. Gas Fellowship Rep., 1943—1944, № 271; 1945, № 287), предложен метод, основанный на выделении из р-ров соли Мора под действием ПГ эквивалентного кол-ва Fe^{3+}, определяемого титрованием р-ром $Hg_2(NO_3)_2$. К навеске угля 0,2 *г* в стакане емк. 100 *мл* добавляют 25 *мл* 0,01 н. р-ра соли Мора и 10 *мл* абс. C_2H_5OH. Перемешивают, выдерживают 15 мин. при периодич. помешивании, фильтруют, промывают уголь водой (10 *мл*), добавляют 2 *мл* 40%-ного NH_4SCN и титруют 0,01 н. р-ром $Hg_2(NO_3)_2$. Установлена хорошая сходимость результатов описанного метода и метода Белчера и Уэста (Belcher R., West C. S., Analyt. Chim. acta, 1951, 5, 260, 360, 472). Продолжительность определения 30 мин.
Т. Леви

54747. **Определение гидроксиламинового числа. Пезе** (Sur la détermination de l'indice d'hydroxylamine. Pesez Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 417—419 (франц.)

Метод основан на использовании в качестве агента оксимирования метанолового р-ра формиата гидроксиламина; избыток последнего определяют титрованием р-ром $HClO_4$ в неводн. среде. ~1 *мэкв* анализуруемого в-ва (p, в *г*) растворяют в 5 *мл* CH_3OH и добавляют 5 *мл* реактива (к 100 *мл* р-ра 5,6 *г* KOH в CH_3OH добавляют 4,6 *г* HCOOH и 80 *мл* р-ра 7 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в CH_3OH и разбавляют до 200 *мл* CH_3OH). Через 15 мин. добавляют 5 *мл* CH_3OH, 0,1 *мл* 0,2%-ного р-ра тимолового синего и титруют 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в диоксане до перехода окраски в сиренево-розовую (n, в *мл*). Гидраксиламиновое число вычисляют по ф-ле $(N - n) \cdot 56/10\,p$, где N — результат контрольного опыта. При анализе медленно реагирующих в-в р-цию оксимирования ведут при 140° и р-р охлаждают перед титрованием. Присутствие ацеталей не мешает.
Т. Леви

54748. **Применение флуоресцентных адсорбционных индикаторов для определения типа углеводородов. Найт, Гроннингс** (Fluorescent indicator adsorption method for hydrocarbon type analysis. Knight H. S., Griennings Sigurd), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1949—1954 (англ.)

Метод с флуоресцентными адсорбционными индикаторами (Conrad A. L., Analyt. Chem., 1948, 20, 725; Criddle D. W., Le Tourneau R. L., Analyt. Chem., 1951, 23, 1620), применяемый для определения олефиновых, насыщ. и ароматич. компонентов в легких погонах, использован для определения следовых кол-в указанных типов углеводородов и для анализа тяжелых погонов (газойль и смазочные масла). В колонку силикагеля с адсорбционными флуоресцентными индикаторами вносят 5 ± 0,1 *мг* пробы (при 1% углеводородов), пропускают *изо*-C_3H_7OH и измеряют высоту флуоресцентных зон. При анализе тяжелых погонов изменяют размеры колонн, используют дополнительные красители и тяжелые масла разбавляют для понижения вязкости.
Т. Леви

54749. **Разделение углеводородов на колонках древесного угля в присутствии молибдата. Баркер,**

Бурн, Фостер, Уорд (Separations of carbohydrates on charcoal columns in the precence of molybdate. Barker S. A., Bourne E. J., Foster A. B., Ward R. B.), Nature, 1957, **179**, № 4553, 262—263 (англ.)

Метод элюирования углеводородов из колонок древесный уголь-целит, пропитанных боратом при помощи водн. C_2H_5OH, содержащего BO_3^{3-} (РЖХим, 1957, 30730), модифицирован и применен для разделения углеводородов, образующих соединения с молибдатом, в нейтр. и кислой среде. Выполнены опыты разделения мальтозы и мелибиозы на колонке древесный уголь-целит, пропитанный молибдатом; в качестве элюента использованы водн. р-ры молибдата с различным содержанием C_2H_5OH. Установлено, что присутствие молибдата значительно ускоряет процесс элюирования мальтозы, но не влияет на элюирование мелибиозы. При опытах с боратом были получены противоположные результаты, что указывает на различный характер р-ций комплексоообразования и на применимость этих комплексообразующих агентов для разделения различных пар углеводов. Отмечена адсорбируемость углеводов на колонке ионообменной смолы деацидита FF в молибдатной форме. Т. Леви

54750. **Хроматография на бумаге канцерогенных углеводородов. Пицш** (Die Papierchromatographie cancerogener. Kohlenwasserstoffe. Pietzsch A.), Pharmazie, 1957, **12**, № 1, 24—30 (нем.)

Методом хроматографи на бумаге (Шлейхер-Шюлль № 2040a, 2043a и 2043b) в восходящем потоке при 15—25° осуществлено разделение ряда канцерогенных углеводородов (КУ); в качестве подвижной фазы употребляли смесь CH_3OH-H_2O (90 : 10); пятна КУ обнаруживали в УФ-свете. Установлено, что уменьшение расстояния между линией старта и поверхностью жидкости увеличивает скорость перемещения фронта р-рителя и пятна углеводорода; увеличение глубины погружения бумаги в жидкость оказывает аналогичное влияние. R_f для антрацена, бензантрацена, дибензантрацена, диметилбензантрацена, фенантрена, пирена, бензпирена и метилхолантрена соответственно равен 0,76; 0,70; 0,40; 0,64; 0,78; 0,77; 0,63 и 0,43. Описанным методом в отходящих газах, образующихся при сгорании бензина и дизельного топлива, а также в табачном дыме обнаружены в-ва, идентичные КУ. Метод применен для открытия 0,05—0,2 γ углеводородов, из которых 4 (дибензантрацен, бензпирен, метилхолантрен и диметилбензантрацен) являются канцерогенными. Т. Леви

54751. **Фотометрическое определение этанола при помощи двойного нитрата аммония и четырехвалентного церия. Кратохвил, Собеславский** (Kolorimetrické stanovení ethanolu dusičnanem ceričito-amonným. Kratochvíl Václav, Soběslavský Cyril), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 12, 515—517 (чешск.; рез. русск., англ.)

Модифицирован фотометрич. метод (Reid V. W., Truelove R. K., Analyst, 1952, **77**, 325), основанный на образовании окрашенного в красный цвет соединения C_2H_5OH с $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. К 5 *мл* водн. р-ра C_2H_5OH ($< 2\%$) прибавляют 2 *мл* 0,36 н. $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в 4 н. HNO_3 и через 5 мин. фотометрируют на фотометре Пульфриха с зеленым фильтром № 2. Калибровочную кривую строят по стандартным р-рам, содержащим 2—100 *мг* C_2H_5OH в 5 *мл*. Относительная ошибка метода ± 1%. При определении C_2H_5OH в эфире последний перегоняют для удаления перекисей и экстрагируют (50 *мл*) 3 раза водой (15 *мл*); водн. вытяжки соединяют, разбавляют водой до 50 *мл* и отбирают 5 *мл* р-ра для анализа. Н. Туркевич

54752. **Распределение метилольных групп между орто- и пара-положениями при реакции фенола с формальдегидом. I. Дейкстра, Йонге** (The ortho/para distribution of methylol groups in the reaction of phenol and formaldehyde. II. Dijkstra R., Jonge J. de.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 1, 92—100 (англ.)

Описан потенциометрич. метод определения *о*-метилолфенола (I), основанный на р-ции I с H_3BO_3; продукт р-ции обладает кислотными свойствами. Для определения конц-ии I в анализируемой смеси строят кривую зависимости между pH р-ра боратной смеси (р-р, 0,02 *M* по H_3BO_3, 0,001 *M* по $Na_2B_4O_7$) и конц-ией I (при постоянной т-ре). Присутствие *n*-метилолфенола (II), C_6H_5OH и CH_2O не мешает. Изучено распределение групп CH_2OH в орто- и пара-положениях фенольного ядра при взаимодействии C_6H_5OH с CH_2O; водн. р-р C_6H_5OH (0,4 *M*) и CH_2O (1 *M*), pH которого устанавливали при помощи NaOH на уровне 7—10, нагревали и отбирали пробы. Содержание свободного CH_2O определяли методом с KCN и $Hg(NO_3)_2$ (сумма I и II), а содержание I — методом с H_3BO_3. Установлено, что кол-во групп CH_2OH, занимающих орто-положение, составляет 57—61%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 31062. Т. Леви

54753. **Разделение встречающихся в сточных водах полифенолов методом хроматографии на бумаге. Лейбниц, Беренс, Рингпфейль** (Die papierchromatographische Trennung der im Schwelwasser vorkommenden Polyphenole. Leibnitz E., Behrens U., Ringpfeil M.), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1956, **6**, № 7, 205—210 (нем.)

В качестве подвижной фазы при хроматографировании пригодны следующие р-рители: $CHCl_3$ — CH_3COOH — H_2O (2 : 1 : 1) (нижняя фаза, восходящий метод), конц. р-р H_3BO_3 (однофазный р-ритель, восходящий метод), C_4H_9OH — C_6H_6 — H_2O (1 : 9 : 10) (верхняя фаза, нисходящий метод), C_4H_9OH — CCl_4 — H_2O (6 : 94 : 100) (нижняя фаза, нисходящий метод) и C_4H_9OH — CCl_4 — H_2O (3 : 97 : 100) (нижняя фаза, нисходящий метод). 1-й р-ритель служит для ориентировочного определения состава и конц-ии полифенолов (ПФ) в пробах исследуемой воды. Выбор остальных подвижных р-рителей определяется характером состава смеси ПФ, однако последний р-ритель имеет наибольшее применение. Наиболее подходящими сортами бумаги для хроматографирования ПФ являются: бумага Шлейхер-Шюлль № 2043b, а также бумаги Эльфор и WF 1, изготовляемые фирмой VEB Германской Демократической Республики. Продолжительность выдерживания бумаги в атмосфере паров воды перед хроматографированием составляет 48—64 часа. Открытие пятен восстанавливающих ПФ — пирокатехина (I), гомопирокатехина (II), орцина (III), гидрохинона (IV) и пирогаллола (V) производят с помощью аммиачного р-ра $AgNO_3$, а резорцина (VI) и флороглюцина (VII) — с помощью диазотированной сульфаниловой к-ты. Предельная кон-ция ПФ в исходном р-ре, при которой указанные реактивы еще дают положительную р-цию (при нанесении на бумагу перед хроматографированием 5 *µл* исходного р-ра), составляет для I и II 20 *мг/л*, для III и VI 10 *мг/л*, для IV 25 *мг/л*, для V 35 *мг/л* и для VII 5 *мг/л*. Метод пригоден как для качеств., так и для колич. определения ПФ. А. Горюнов

54754. **Определение пирокатехина в технических пирокатехиновых фракциях при помощи инфракрасного спектрофотометра. Кунц, Сокол** (Stanovení pyrokatechinu v technických pyrokatechinových frakcích na infračerveném spektrofotometru. Kunc O., Sokol L.), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 1, 31 (чешск.; рез. русск., англ.)

Показана возможность колич. анализа пирокатехиновых фракций на содержание пирокатехина при по-

мощи ИК-спектров по максимуму поглощения при 750 $см^{-1}$. Р-ритель — ацетон. Относительная ошибка определения ± 1,70%. С. Войткевич

54755. **Фотометрический метод определения алифатических аминов в присутствии аммиака.** Экладиус, Кинг (A colorimetric method for the determination of aliphatic amines in the presence of ammonia. Ekladius L., King H. K.), Biochem. J., 1957, 65, № 1, 128—131 (англ.)

Описан микрометод определения низших алифатич. аминов в биологич. материале. Амин отгоняют с паром при высоких pH. При последующем взаимодействии амина с 1-хлор-2,4-динитробензолом появляется желтое окрашивание, интенсивность которого измеряют спектрофотометрически. Аммиак не мешает определению. В. Сазанова

54756. **О хроматографическом отделении адреналина от прокаина и лидокаина.** Сакау-Кристиансен, Енсен (Om kromatografisk adskillelse af adrenalin fra prokain og lidokain. Zachau-Christiansen K., Jensen J. Buur), Dansk tidsskr. farmaci, 1957, 31, № 1, 1—9 (датск.; рез. англ.)

Исследован метод определения адреналина (I) в р-рах, содержащих прокаин (II) (Björling C. O., Farm. Revy, 1949, 48, 588, 601; Björling C. O., Hellberg H., Farm. Revy, 1950, 49, 69); установлено, что pH р-ров меняется в процессе элюирования II из колонки Al_2O_3 и не обеспечивает полноты удержания I на колонке. Для изучения адсорбции I на колонке Al_2O_3, 198 γ I растворяли в 10 *мл* 0,1 *М* фосфатного буферного р-ра с pH 6,8, ацетатного буферного р-ра с pH 7,8 и боратного буферного р-ра с pH 9,2, фильтровали через 2 *г* Al_2O_3 и элюировали 0,1 н. р-ром HCl (20 *мл*). Установлено, что колич. удержание I на колонке наблюдается только при pH 8. Анализ рекомендуется вести следующим образом: 1 каплю р-ра метилового красного прибавляют к 10—20 *мл* р-ра, содержащего 50—200 γ I, и титруют 0,1 н. р-ром NaOH. Оттитрованный р-р вносят в колонку из 2 *г* Al_2O_3, промывают водой, подставляют новый приемник и элюируют 0,1 н. р-ром HCl (30 *мл*); к элюату прибавляют 2 *мл* 1 н. NaOH, 2 *мл* реактива Фолина — Сьокалто и 8 *мл* 20%-ного р-ра Na_2CO_3, разбавляют до 50 *мл* и через ⩾ 30 мин. фотометрируют (в некоторых случаях центрифугируют) при 570 *мμ*. Стандартный р-р содержит II или лидокаин и небольшое кол-во $Na_2S_2O_5$. Т. Леви

54757. **Разделение и определение циклических иминокислот.** Пиз, Ирреверре, Вулф (The separation and determination of cyclic imino acids. Piez K. A., Irreverre F., Wolf H. L.), J. Biol. Chem., 1956, 223, № 2, 687—697 (англ.)

Разделение иминокислот производили на колонке (К) (50 × 0,9 *см*) со смолой дауэкс-50-X12 в OH-форме. Перед каждым опытом К промывают 0,25 н. р-ром NaOH, содержащим 1% ранее использованного моющего средства (Moore S., Stein W. H., J. Biol. Chem., 1951, 192, 663), а затем цитратным буферным р-ром с pH 3,10 с добавкой того же моющего средства. После такой подготовки в верхнюю часть К вводят 1 *мл* анализируемого р-ра с pH < 3,10 и 2 порции по 0,5 *мл* буферного р-ра с pH 3,10. Элюируют смесью 0,25 н. NaOH с цитратным буферным р-ром; создание градиента pH при элюировании повышает четкость разделения. Этим способом достигается колич. разделение смеси оксипролина, аллооксипролина, 5-оксипипеколевой к-ты (I), пролина, байкиаина и пипеколевой к-ты; диастереоизомеры I не разделяются. Для разделения диастереоизомеров I пригоден метод 2-мерной хроматографии на бумаге Шлейхер-Шюлль № 598. В качестве подвижного р-рителя в одном направлении служит смесь *трет*-C_4H_9OH-HCOOH-H_2O (70 : 15 : 15), в другом направлении — смесь *трет*-$C_5H_{11}OH$-2,4-лутидин-H_2O (178 : 178 : 114). Проявитель — нингидрин (II). Р-ры II в лед. CH_3COOH использованы также для фотометрич. определения циклич. иминокислот в элюатах. Н. Полянский

54758. **Определение свободной кислотности сульфата пиридина потенциометрическим методом.** Черкасов Н. Х., Круглова Ф. Л., Деткова Е. А., Кокс и химия, 1956, № 7, 43—44

Показана возможность применения потенциометрич. титрования для определения кислотности сульфата пиридина (I). Разработанная методика проверена на пробах чистых тяжелых пиридиновых оснований и искусственно приготовленного I, а также на пробах I, взятых из смолоразгонного цеха. Е. Мильвицкая

54759. **Метод открытия и определения изохинолина и хинолина при совместном присутствии.** Мейтлис (A method for the detection and determination of isoquinoline and quinoline in the presence of one another. Maitlis P. M.), Analyst, 1957, 82, № 971, 135—136 (англ.)

При нитровании хинолина (I) и изохинолина (II) получают смесь нитрохинолинов и нитроизохинолинов, которую разделяют хроматографированием на колонке Al_2O_3. Смесь 1,125 *г* I и 0,065 *г* II растворяют в 9 *мл* конц. H_2SO_4 при 0° и добавляют при перемешивании 0,8 *мл* дымящей HNO_3 (уд. в. 1,5). Нитрование ведут 15 мин. при 0°; смесь выливают на лед, нейтрализуют аммиаком и полученный р-р (~200 *мл*) экстрагируют хлороформом (4 × 70 *мл*). Экстракт сушат, отгоняют $CHCl_3$, остаток растворяют в эфире и хроматографируют. В УФ-свете обнаруживаются 2 полосы; нижняя полоса соответствует нитрохинолину, а верхняя нитроизохинолину. На практике описанный метод удобнее применять для определения небольших кол-в II в I, чем наоборот, так как полоса нитроизохинолина в УФ-свете видна отчетливее, чем полоса нитрохинолина. При равных кол-вах I и II рекомендуется пользоваться навесками 0,2—0,3 *г*. Погрешность определения ±1%. При избытке II и небольшом кол-ве I хинальдин не мешает (полоса нитрохинальдина расположена между полосами I и II). Т. Леви

54760. **Высокочастотное титрование. Сообщение II. Окислительно-восстановительные реакции азинов.** Бертолио-Риоло, Маркон (Titolazione in alta frequenza. Nota II. Reazioni di ossido riduzione nel gruppo delle azine. Bertoglio Riolo Carla, Marcon Enzo), Ann. chimica, 1956, 46, № 12, 1121—1126 (итал.)

Приведены кривые титрования *М*/200 — *М*/600 р-ров дигидрофеназина (I) 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH, а также *М*/300 р-ров I и бензогидрофеназина 0,1 *М* р-ром бензохинона в лед. CH_3COOH или в лед. CH_3COOH с добавкой 10% малоновой к-ты, или в смесях лед. CH_3COOH с ацетоном. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 15910. Н. Туркевич

54761. **Полярографический анализ растворов алкиларилкетонов и бензальдегида.** Бойд, Эймелл (Polarographic analysis of solutions of alkyl aryl ketones and benzaldehyde. Boyd Robert H., Amell Alexander R.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 8, 1280—1282 (англ.)

Трибутилфенилкетон (I), изопропилфенилкетон (II), *н*-пропилфенилкетон (III), бензальдегид (IV), а также кетоны в смеси с IV определяют полярографически в р-ре, содержащем 50% C_2H_5OH, на фоне 0,1 *М* LiOH при pH 12,8. $E_{1/2}$ для I, II, III и IV равен соответственно —1,92 ± 0,03, —1,82 ± 0,02, —1,75 ± 0,02 и —1,51 ± 0,02 *в* по отношению к насыщ. Hg_2Cl_2-электроду. Диффузионный ток пропорционален конц-ии определяемого в-ва и не меняется в присутствии других карбонильных соединений. Ошибка < 3%. Н. Чудинова

54762. Применение метода хроматографии на бумаге для открытия органических кислот в тканях цитрусовых растений *(Citrus acida)*. **Варма, Рамакришнан** (Paper chromatographic technique to detect organic acids in citrus plant tissues (*Citrus acida*). Varma T. N. Sekhara, Ramakrishnan C. V.), Current Sci., 1956, **25**, № 12, 395—396 (англ.)

Навеску анализируемого материала (плоды на различных стадиях созревания, листья, черенки, корни, цветы) гомогенизируют (3—4 мин.) с миним. кол-вом воды, фильтруют, фильтрат разбавляют до определенного объема, наносят на бумагу ватман № 1 и хроматографируют ∼30 час. при ∼ 20°, употребляя в качестве подвижного р-рителя смесь C_4H_9OH-$HCOOH$-H_2O (5 : 1 : 4). Хроматограмму сушат на воздухе, затем ∼ 24 час. при 70°, опрыскивают ранее описанным реактивом (Reid R. L., Lederer M., Biochem. J., 1951, **50**, 60) и выдерживают в парах аммиака. Органич. к-ты обнаруживаются в виде желтых пятен на фиолетовом фоне. R_f для лимонной, яблочной, α-кетоглутаровой, янтарной, аконитовой и фумаровой к-т соответственно равен 0,47, 0,53, 0,67, 0,74, 0,81 и 0,85. Приведены данные, характеризующие содержание органич. к-т в различных частях растений. Т. Леви

54763. Определение уксусной кислоты в воздухе. Миллер, Шербергер, Брокмайр, Фассетт (Determination of acetic acid in air. Miller Franklin, Scherberger Richard, Brockmyre Henry, Fassett David W.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, **17**, № 2, 221—224 (англ.)

Метод основан на поглощении присутствующих в воздухе (В) паров CH_3COOH смесью равных объемов глицерина и воды (С). Эта С в отличие от обычно применяемых для поглощения паров к-т р-ров щелочей совершенно не поглощает CO_2 вплоть до конц-ий 5 ч. С на 10^3 ч. В, что превышает нормальное содержание CO_2 в В в 10—15 раз. Недостатком С является лишь чрезвычайно легкая ее вспениваемость, которая, однако, с успехом подавляется добавлением 3—4 капель (на каждые 500 *мл* С) октилового спирта или лучше более эффективного силиконового антипенообразователя, выпускаемого фирмой Dow Corning под маркой Antifoam A. Процесс поглощения паров CH_3COOH из В проводят или в газовой промывалке, или в стеклянном цилиндре с впаянной у дна пористой пластинкой, или просто в колбочке с опущенной в нее стеклянной трубкой. Объем прошедшего через поглотитель В, пропускаемого со скоростью от 2,7 *л/мин* при больших конц-иях CH_3COOH и до 5,4 *л/мин* — при малых конц-иях, измеряют с помощью ротаметра или газового счетчика. Поглощение CH_3COOH ведут до полного насыщения определенной порции С (15 *мл* при конц-иях ⩽10 ч. CH_3COOH на 10^6 ч. В и 45 *мл* при конц-иях 10—20 ч. CH_3COOH на 10^6 ч. В). Конец р-ции определяют по переходу окраски индикатора метилового пурпурового Флейшера (2 капли продажного р-ра на каждые 10 *мл* С) от зеленой через серую до чисто пурпуровой. Метод пригоден для полевых анализов. Кроме CH_3COOH он испытан также на определении CF_3COOH в В и, по-видимому, может быть приспособлен для определения паров других органич. и неорганич. к-т. Толерантное кол-во CH_3COOH в В принято равным 10 ч. на 10^6 ч. В, но некоторые рабочие свободно переносят и втрое большие кол-ва. А. Горюнов

54764. Упрощенный метод определения аскорбиновой кислоты с экстрагированием ксилолом. Щиглова (Uproszczenie metody ksylenowej oznaczania kwasu askorbinowego. Szczygłowa Maria), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, **7**, № 5, 413—418 (польск.; рез. русск., англ.)

Метод определения *l*-аскорбиновой к-ты (I), включающий экстрагирование ксилолом (Winton A. L., Winton K. B. The Analysis of Foods. New York, 1945), упрощен и модифицирован. К анализируемому в-ву (0,1—0,5 *мг* I) добавляют 20 *мл* воды, содержащей 1 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* насыщ. р-ра $Na_2C_2O_4$, и 0,001 н. р-р 2,6-дихлорфенилиндофенола до прекращения обесцвечивания. Через ∼1 мин. вводят 25 *мл* ксилола, встряхивают и колориметрируют, пользуясь в качестве эталона смесью реактивов с HPO_3. Возможно фотометрич. окончание определения I. Погрешность определения 0,25 *мл* I в 5 *мл* р-ра составляет ∼ 2%. Т. Леви

54765. Качественное открытие аминокислот в элюате после разделения их методом колоночной хроматографии. Менке (Zur qualitativen Vorbestimmung der Aminosäuren im Eluat nach säulenchromatographischer Trennung. Menke K. H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 1, 10—11 (нем.)

Из фракций элюата, полученного при разделении аминокислот (АК) методом колоночной хроматографии, отбирают по 0,01 *мл* р-ра и наносят на бумагу Шлейхер-Шюлль 2045 в (диаметр пятна ∼ 1 *см*). Хроматограмму подсушивают, опрыскивают реактивом на основе нингидрина (95% C_4H_9OH, 5% 2 н. CH_3COOH, 0,2 *г* нингидрина) и сушат 2 мин. при 105°. Чувствительность открытия аланина соответствует 3 γ/*мл*. Для определения АК во фракциях элюата применяют фотометрич. метод и вводят поправку на кол-во предварительно отобранной АК (+1%). Описанный метод неприменим для открытия пролина и оксипролина, дающих недостаточно интенсивное окрашивание с нингидрином. Т. Леви

54766. Определение лаурината натрия в натриевой соли N-ауроилсаркозиновой кислоты. Каллум (The determination of sodium laurate in sodium N-lauroylsarcosinate. Cullum D. C.), Analyst, 1957, **82**, № 971, 120—122 (англ.)

Метод определения лаурината Na в Na-соли N-лауроилсаркозиновой к-ты (I) основан на хроматографич. разделении соответствующих к-т на кизельгуре, пропитанном щел. буферным р-ром. Навеску пробы (∼ 5 *г* I) растворяют в воде, р-р подкисляют 10 *мл* конц. HCl и экстрагируют эфиром (3 × 100 *мл*). Эфирные экстракты промывают 50 *мл* воды, объединяют, упаривают на водяной бане и разбавляют эфиром до 100 *мл* (при наличии мути добавляют ⩽ 10 *мл* C_2H_5OH). 25 *г* кизельгура перемешивают с 12,5 *мл* буферного р-ра (к р-ру 25 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ в 250 *мл* воды добавляют 1 н. HCl до pH 8,50), вносят в колонку, уплотняют (высота слоя ∼30 *см*), вливают 10 *мл* эфирного р-ра и элюируют эфиром (3 *мл/мин*), собирая фракции по 10 *мл*. Каждую фракцию выпаривают досуха, добавляют к остатку 10 *мл* C_2H_5OH, нейтрализованного по феноловому красному, и титруют 0,02 н. р-ром NaOH до розовой окраски, устойчивой 10 сек. Лауриновую к-ту обнаруживают, начиная с 3—4-й фракции. Средняя погрешность определения 1,3%. И. Каринская

54767. Определение фталевого ангидрида в красках на основе модифицированных маслами алкидных смол. Давид (Dosage de l'anhydride phtalique dans les peintures oléglycérophtaliques. David M. L.), Chim. analyt., 1957, **59**, № 2, 61—62 (франц.)

Связующее извлекают из краски экстрагированием эфиром, эфир выпаривают, остаток смешивают с 0,5 н. KOH в абс. C_2H_5OH, нагревают 1,5 часа с обратным холодильником и охлаждают. Кристаллич. осадок фталата K, содержащий молекулу кристаллизационного спирта, отфильтровывают, промывают смесью спирт-

эфир (3 : 1) и эфиром, сушат 15 мин. при 100° и взвешивают (p_1, в *г*); затем осадок сушат 3 часа при 120° (или 15 час. при 100°), взвешивают (p_2, в *г*), растворяют в воде, выпаривают, сушат при 100° и вновь взвешивают (p_1, в *г*). Кол-во фталевого ангидрида вычисляют по ф-лам: $x = 0{,}514\ (p_1 - p)$ или $x = 0{,}612\ (p_2 - p)$; разность между результатами, полученными при использовании двух расчетных ф-л, не превышает 0,2—0,3%. Т. Леви

54768. Определение чистоты 1,2-ангидро-1-диазо-2-оксинафталин-4-сульфокислоты. К о м и я, Х а я с и (1:2-アンヒドロ-1-ジアゾ-2-オキシナフタリン-4-スルホン酸の品位檢定に關する研究. 小宮英 俊,林 茂 助), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, **12**, № 8, 314—318 (японск.)

Разработан новый способ определения чистоты 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (I) титрованием р-ром диазотированной сульфаниловой к-ты (II). Полученные результаты сравнены с данными других методов. Сопоставлены способы определения чистоты 1,2-ангидро-1-диазо-2-оксинафталин-4-сульфокислоты (III): 1) по содержанию N (микрометод Дюма); 2) по содержанию N (разложение III по способу Острожинской) (Анилино-красочная пром-сть, 1934, **4**, 368); 3) титрование избытка I р-ром II в 1,2 н. NaOH после обработки р-ра III избытком стандартного р-ра I в щел. среде; 4) способ, аналогичный предыдущему, но титрование избытка I ведется в 6 н. NaOH; 5) сочетание III с резорцином с последующим определением избытка резорцина нитрованием. Л. Яновская

54769. Разделение индолуксусной кислоты и некоторых флуоресцирующих соединений (скополетин), родственных кумарину, методом распределительной хроматографии на бумаге. П а в и л л а р, Б о ш а н (Sur la séparation, en chromatographie de partage sur papier, de l'acide indolacétique, et de certain composés fluorescents (Scopolétine), apparentés à la Coumarine. P a v i l l a r d J e a n, B e a n c h a m p C h a r l o t t e), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 678—680 (франц.)

Изучена пригодность смесей различных р-рителей для разделения индолуксусной к-ты (I) и скополетина методом хроматографии на бумаге. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве неподвижной фазы смеси *изо*-C_3H_7OH-ацетон-H_2O (10 : 2 : 1), а в качестве подвижной фазы — смеси *изо*-C_3H_7OH-H_2O (10 : 1). При применении метода 2-мерной хроматографии хорошие результаты получены также и с ранее описанной смесью р-рителей, но при этом происходит частичное окисление I за счет O_2, присутствующего в хроматографич. камере. Описанный метод применим для анализа растительных экстрактов. Т. Леви

54770. Бумажнохроматографическое отделение и колориметрическое определение сантонина. Т у л у с, У л у б е л е н (Papierchromatographische Trennung und kolorimetrische Bestimmung von Santonin. T u l u s M. R a s i m, U l u b e l e n A y h a n), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 6, 293—298 (нем.)

Бумажнохроматографич. отделение сантонина (I) от мешающих его колориметрич. определению смолистых в-в, присутствующих одновременно с I в экстракте из Flores Cinae Berg, производят по восходящему методу на полосках бумаги ватман № 1 (4,5 × 24 *см*) в атмосфере, насыщ. парами NH_3, при т-ре 20—30°. В качестве подвижного р-рителя применяют смесь петр. эфир-C_6H_6-$CHCl_3$-CH_3OH (5 : 4 : 1 : 2). В этом р-рителе смолистые в-ва не движутся, а I имеет величину R_f, равную 0,96. По окончании хроматографирования (1,5 часа) из верхней части хроматограммы вырезают участок длиной 4 *см* (считая от линии фронта р-рителя), заключающий в себе отделенный I, помещают в пробирку и элюируют I несколькими порциями $CHCl_3$. Объединенный элюат упаривают до небольшого объема, обрабатывают 30%-ным р-ром метилата Na в CH_3OH и образующийся красный р-р колориметрируют на универсальном фотоэлектрич. колориметре Ланге (модель IV) (0,1 *см*-кювета) с синим светофильтром BG 7, используя в качестве р-ра сравнения 30%-ный р-р метилата Na в CH_3OH. Точность метода составляет 2,6%. Метод пригоден также для анализа таблеток I, содержащих фенолфталеин. В этом случае I экстрагируют из таблеток ацетоном, экстракт упаривают до небольшого объема, растворяют остаток в $CHCl_3$ и полученный р-р колориметрируют. А. Горюнов

54771. Определение сахара в кормах комплексометрическим титрованием. К о в а р ж (Stanovení cukru v krmivech za použití komplexometrické titrace. K o v á ř C e s t m í r), Sbor. Českosl. akad. zemĕd. ved. Živoč. výroba, 1956, **29**, № 11, 843—848 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Сахар (I) обрабатывают титрованным р-ром Фелинга и после осаждения Cu_2O определяют не вступивший в р-цию избыток Cu^{2+} титрованием 0,01 *М* р-ром комплексона III в присутствии ~0,05 *г* мурексида (смесь с NaCl, 1 : 100). I извлекают из 20 *г* сухого корма обработкой водой (400 *мл*) при 30—35° в течение 1 часа. Полученный р-р смешивают с 15 *мл* р-ра ацетата Pb (350 *г* на 1000 *мл*), разбавляют водой до 500 *мл* и фильтруют. Из 50 *мл* фильтрата осаждают Pb фосфатом, смесь разбавляют водой до 100 *мл* и определяют восстанавливающий I. В других 50 *мл* фильтрата инвертируют I с помощью 30 *мл* 2 н. HCl при 67—69° (5 мин.) и определяют суммарное кол-во I. Продолжительность анализа сокращается на ~2 часа по сравнению с весовым методом. Н. Туркевич

54772. О повышении специфичности открытия О,О-диэтил-О-*п*-нитрофенильного эфира тиофосфорной кислоты (Е 605) при помощи колоночной хроматографии. П а у л у с, М а л л а х (Zur Spezifizierung des Nachweises von O,O-Diaethyl-O-*p*-nitrophenyl-thiophosphorsäureester (E 605) mit Hilfe der Säulenchromatographie. P a u l u s W., M a l l a c h H. J.), Arzneimittel — Forsch., 1956, **6**, № 12, 766—767 (нем.; рез. англ.)

Изучено поведение О,О-диэтил-О-*п*-нитрофенильного эфира тиофосфорной к-ты (Е 605) на 18 адсорбентах при применении большого числа р-рителей. Установлено, что хорошие результаты получаются при употреблении в качестве адсорбентов Al_2O_3 Вёльма, флоризила, медицинского угля (carbo medicinalis), силикагеля Ридля, сахарозы, порошкообразной целлюлозы и ионита дауэкс. При анализе экстрактов органич. материалов рекомендуется применять комбинированные колонки со слоями сахарозы, порошкообразной целлюлозы и ионита дауэкс. В качестве р-рителя целесообразно использовать $CHCl_3$, этилацетат и ацетон; применение бензина и эфира не рекомендуется вследствие их низких т-р кипения. Показано, что метод колоночной хроматографии пригоден для выделения Е 605 из органич. материалов. Т. Леви

54773. Хроматографический метод анализа тиолов. П р а й с, К е м п б е л л (A chromatographic method of analysis for thiols. P r i c e C. A., C a m p b e l l C. W.), Biochem. J., 1957, **65**, № 3, 512—516 (англ.)

Тиолы (Т) обрабатывают N-(4-окси-1-нафтил)-изомалеимидом (I), полученные производные I (II) разделяют хроматографически и обнаруживают при помощи тетраазотированного ди-*о*-анизидина. Свободные Т экстрагируют из растительных тканей в форме II. При хроматографировании (бумага ватман № 2 или № 5) в качестве р-рителей используют

смеси C_2H_5OH-формамид-1 н. CH_3COOH (75 : 10 : 15) (I), пропан-2-ол-1 н. CH_3COOH (80 : 20) (II), пропан-2-ол-1 н. CH_3COOH (85 : 15) (III), пропан-2-ол-*н* C_4H_9OH-1 н. CH_3COOH (75 : 10 : 15) (IV), пропан-2-ол-*н*-C_4H_9OH-1 н. CH_3COOH (45 : 40 : 15) (V), пропан-2-ол-*н*-C_4H_9OH-формамид (70 : 10 : 15) (VI) или H_2O-насыщ. *н*-C_4H_9OH (VII). Приведены R_f при употреблении указанных р-рителей для *н*-бутилтиола, коэнзима А, цистеина, цистеинилглицина, глутатиона, гомоцистеина, тиогликолата, тиомалата и 6,8-димеркаптооктановой к-ты. Установлено, что цистеин и глутатион, а также гомоцистеин, цистеинглицин и коэнзим А могут быть разделены при использовании р-рителей: I, IV, V, VI и VII. Для разделения тиогликолевой и тиояблочной к-ты пригодны р-рители V и VII; 6,8-димеркаптооктановую к-ту выделяют р-рителем VI. Метод применим для обнаружения $\geqslant 0,3$ μ*M* T (в оптимальных условиях при наблюдении в УФ-свете можно открыть 0,1 μ*M* T). Т. Леви

54774. **Быстрый фотометрический способ определения тиамина при помощи 6-аминотимола. Хейден** (A rapid photometric procedure for the determination of thiamine with 6-aminothymol. Hayden K. J.), Analyst, 1957, 82, № 970, 61—66 (англ.)

При обработке тиамина (I) диазотированным 6-аминотимолом (II) развивается интенсивно желтая окраска, пригодная для фотометрирования. 5 *мл* р-ра II (50 *мг* хлоргидрата II растворяют в 50 *мл* 1 н. HCl и разбавляют до 100 *мл*) смешивают при охлаждении в ледяной бане с 2 *мл* р-ра $NaNO_2$ (0,1 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* р-ра), через 30—60 сек. вводят 5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и разбавляют до 20 *мл*. Анализируемый фармацевтич. продукт (∼1 *г*) экстрагируют ∼10 мин. водой (100 *мл*), фильтруют, отбрасывая первые 10—20 *мл* фильтрата, и аликвотную порции р-ра разбавляют 0,1 н. р-ром HCl до конц-ии 20—40 γ/*мл* I. К полученному р-ру добавляют 1 *мл* диазореактива, через 5 мин. разбавляют до определенного объема и фотометрируют с фильтрами OB1. При ∼7,5 *мг* I среднеквадратичная погрешность 0,055. Описанный метод более пригоден для серийных анализов, чем метод с *п*-аминоацетофеноном, и применим для определения $\geqslant 0,1$ *мг/г* I. Т. Леви

54775. **Новый метод определения щелочных алкилсульфатов с длинными цепями производных первичных спиртов. Рено, Готье** (Sur un nouveau procédé de dosage des alcoylsulfates alcalins à longues chaines dérivés d'alcools primaires. Renault Jean, Gautier Jean Albert), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 208—211 (франц.)

Метод основан на р-ции щел. алкилсульфатов (Al) с солью Ni в аммиачной среде. В случае Al с достаточно длинной цепью ($R \geqslant C_{10}H_{21}$) образуется комплекс $(ROSO_3)_2Ni(NH_3)_4$. 0,001 моля Al при нагревании растворяют в 25 *мл* воды, охлаждают, добавляют 5 *мл* 0,2 *M* $NiCl_2$ и 10 *мл* 10 н. NH_4OH, охлаждают в проточной воде, разбавляют до 50 *мл* 10 н. р-ром NH_4OH, перемешивают и через 10 мин. фильтруют. К 40 *мл* фильтрата добавляют 160 *мл* воды, 5—6 капель насыщ. р-ра мурексида и титруют 0,1 *M* р-ром комплексона III до перехода желтой окраски в розово-фиолетовую. При весовом определении полученный осадок промывают насыщ. р-ром комплекса в 10 н. NH_4OH до отрицательной р-ции на Cl^-, сушат до постоянного веса при 35° и взвешивают. Точность определения от −1,92 до +1,4%. М. Пасманик

54776. **Фракционное осаждение пуриновых оснований окисью серебра в сильнокислой среде. Применение к определению аденина, гуанина и гипоксантина в гидролизате методом хроматографии на бумаге. Грегуар, Грегуар** (Précipitation fractionnée des bases puriques par l'oxyde d'argent en milieu très acide. Application au dosage par chromatographie sur papier de l'adénine, de la guanine et de l'hypoxanthine dans un hydrolysat. Grégoire Jana, Grégoire Jean), Bull. Soc. chim. biol., 1956, 38, № 12, 1499—1505 (франц.; рез. англ., нем.)

Аденин (I), гуанин (II) и гипоксантин (III) количественно осаждаются окисью Ag в 0,5 н. H_2SO_4. Мочевая к-та и ксантин при этих условиях не осаждаются. 25 *мл* р-ра I, II или III (2—10 *мг* основания в 100 *мл*, 0,5 н. по H_2SO_4) нагревают до кипения, приливают 1 *мл* суспензии Ag_2O (50 *мл* 0,4 н. $Ba(OH)_2$ добавляют к 50 *мл* 0,4 *M* $AgNO_3$, осадок промывают декантацией и суспендируют в 20 *мл* воды), выдерживают 2 часа при комнатной т-ре, центрифугируют, дважды промывают водой (по 1 *мл*), добавляют 2,5 *мл* 1 н. HCl и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. при периодич. перемешивании. Центрифугируют и повторяют эту операцию 4 раза. Собранный р-р (10 *мл*), содержащий свободные основания, разбавляют водой до 100 *мл*, отбирают аликвотную порцию, разбавляют наполовину 0,1 н. р-ром HCl и измеряют оптич. плотность на спектрофотометре Бекмана при 262,5, 250 и 247,5 *м*μ соответственно для I, II и III. Р-ром сравнения служит 0,1 н. HCl. Полученные методом УФ-спектрофотометрии результаты подтверждены хроматографией на бумаге; анализированы искусственно составленные смеси и гидролизаты ткани. М. Пасманик

54777. **Определение мочевой кислоты, в частности в экскрементах домашних птиц. Тинсли, Новаковский** (The determination of uric acid, particularly in avian excreta. Tinsley Joseph, Nowakowski T. Z.), Analyst, 1957, 82, № 971, 110—116 (англ.)

Метод определения мочевой к-ты (I) в экскрементах домашних птиц, используемых в качестве удобрений, основан на титровании I р-ром Ce^{4+} в среде LiCl. I выделяют из экскрементов экстрагированием свежеприготовленным 0,5%-ным р-ром Li_2CO_3 (90 мин. при 18—20°) или 0,25%-ным р-ром Li_2CO_3 (15 мин. при т-ре кипящей водяной бани). Полученные экстракты фильтруют, разбавляют до 250 *мл*, к аликвотной порции 5 *мл* добавляют 2 *мл* реактива (3 *г* лактата Ag растворяют при нагревании в воде, содержащей ∼1 *мл* молочной к-ты, охлаждают, разбавляют до 100 *мл*, фильтруют; к 70 *мл* фильтрата прибавляют 30 *мл* магнезиальной смеси и 100 *мл* NH_4OH, уд. в. 0,88; магнезиальную смесь готовят смешением 8,75 *г* гидратированного $MgSO_4$, 17,5 *г* NH_4Cl и 30 *мл* конц. NH_4OH и разбавлением до 100 *мл*; реактив фильтруют и хранят в темной склянке), через 30 мин. центрифугируют (5 мин. при ∼2000 об/мин) и прозрачный р-р сливают. Остаток перемешивают 2—3 мин. с 3,5%-ным р-ром LiCl в 0,1 н. HCl, центрифугируют, прозрачный р-р смешивают с промывными водами, добавляют (в качестве индикатора) р-р Fe^{2+}-*о*-фенантролина и титруют 0,01 н. р-ром двойного сульфата Ce(4+) и аммония; 1 *мл* титранта эквивалентен 0,8403 *мг* I или 0,2801 *мг* N. При 0,4—1,1 *мг* I погрешность ±2%. Т. Леви

54778. **Поведение алкалоидов при хроматографии на бумаге с использованием различных смесей растворителей. Тис, Рёйтер** (Das Verhalten von Alkaloiden gegen verschiedene Lösungsmittel-Gemische in Papierchromatogrammen. Thies H., Reuther F. W.), Arzneimittel-Forsch., 1957, 7, № 1, 63—65 (нем.; рез. англ.)

Изучена применимость различных смесей р-рителей (бутилацетат-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O, бутилацетат-C_4H_9OH-C_6H_5OH-H_2O, метилэтилкетон-H_2O) для хроматографич. разделения алкалоидов. Приведены зна-

чения R_f для 24 алкалоидов при употреблении смесей бутилацетат-C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-H_2O и бутилацетат-лед. CH_3COOH-H_2O. Повышение содержания бутилацетата в смеси р-рителей снижает R_f алкалоидов и улучшает возможность их разделения и отделения от других в-в; увеличение содержания CH_3COOH ведет к повышению R_f, но степень разделения почти не улучшается. Приведены кривые, иллюстрирующие изменение R_f различных алкалоидов при изменении состава смесей р-рителей. При введении в состав смеси C_6H_5OH изменение его содержания оказывает такое же влияние, как и изменение содержания CH_3COOH. При употреблении смесей р-рителей, содержащих бутилацетат и C_6H_5OH, достигнуто лучшее разделение хинона и цинхонина. Смесь метилэтилкетон-H_2O дает худшие результаты, но она более пригодна для разделения стрихнина и бруцина, а также атропина и скополамина, чем смеси, содержащие бутилацетат и C_4H_9OH. Т. Леви

54779. Применение метода титрования в неводной среде в фармацевтическом анализе. I. Полумикроопределение алкалоидов спорыньи. Шафаржик, Бумба (Titrationen in nichtwässerigen Medien in der pharmazeutischen Analyse. I. Semimikrobestimmung der Mutterkornalkaloide. Šafařik L., Bumba V.), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 1, 3—6 (нем.)

Выполнено полумикроопределение малеината, битартрата и тартрата эрготамина методом прямого титрования 0,05 н. р-ром $HClO_4$ в безводн. CH_3COOH в присутствии индикатора 0,2%-ного р-ра кристаллического фиолетового в CH_3COOH. Титр р-ра $HClO_4$ устанавливали по бифталату К. Расхождение результатов титрования $\sim$ 60 *мг* малеината эрготамина составляет $\pm$0,4%, $\sim$ 100 *мг* битартрата эрготамина $\pm$0,6% и $\sim$ 100 *мг* тартрата эрготамина $\pm$0,5%. Установлено, что титриметрич. метод дает значительно более точные результаты, чем фотометрич. метод (погрешность фотометрич. метода $\pm$4%). Содержание эрготамина в тартрате эрготамина меняется в относительно широких пределах, что объясняется различным содержанием винной к-ты в указанном препарате. Т. Леви

54780. К анализу сульфамидных препаратов. Спаку, Бежан (Contribuţii la studiul dozării sulfamidelor. Spacu P., Bejan Cornelia), Rev. chim., 1956, **7**, № 12, 711—717 (рум.; рез. русск., нем.)

Изучено потенциометрич. титрование красного стрептоцида (I) и сульфазола (II) броматометрич. и аргентометрич. методами. 1. Навески I и II 0,04—0,08 *г* растворяют соответственно в 50 *мл* 0,2 н. NaOH и 50 *мл* 2 н. H_2SO_4, прибавляют 20—40 *мл* 0,1 н. р-ра $KBrO_3 + KBr$ и 3—5 *мл* конц. H_2SO_4 (pH 0,4—0,8), быстро охлаждают, выдерживают 10 мин. в темноте (для полного бромирования), прибавляют 1,5—2 *г* KJ, разбавляют до 100 *мл*, перемешивают, фильтруют через сухой фильтр, отбирают 20—50 *мл* фильтрата, разбавляют водой до 100 *мл* и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ (Pt- и Hg-электроды). 2. 0,2—0,3 *г* I или II растворяют соответственно в 50—30 *мл* 96%-ного C_2H_5OH, прибавляют 2—4 *мл* 0,1 н. NaOH и C_2H_5OH до 100 *мл*, перемешивают, отбирают 10—20 *мл* полученного р-ра и титруют 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ (Ag- и Hg_2Cl_2-электроды). В случае I скачок потенциала небольшой и метод не имеет практич. значения. При титровании II результаты немного завышены (на 3—5%). Сделан вывод, что наиболее подходящим методом потенциометрич. определения I и II является броматометрический, дающий вполне удовлетворительные результаты. Б. Маноле

54781. Разделение барбитуратов. Стенье, Лапьер, Тьеж-Робине (Essais de séparation des barbituriques. Stainier C., Lapière Ch., Tiège-Robinet S. de, m-me), Svensk farmac. tidskr., 1957, **61**, № 2, 34—41 (франц.)

Изучено хроматографич. разделение ряда барбитуратов на непропитанной и пропитанной (0,5 *M* Na_2CO_3, 0,5 *M* NaOH) бумаге. Приведены значения *R*, полученные при употреблении в качестве подвижной фазы изобутилового спирта, насыщенного 0,5 *M* р-ром NaOH, а также амилового спирта и смесей амиловый спирт-толуол (90 : 10, 80 : 20, 60 : 40). Произведены опыты с различными агентами для опрыскивания; установлено, что наилучшие результаты дает р-р $Hg_2(NO_3)_2$. Полученные результаты табулированы. Т. Леви

54782. Схема идентификации некоторых производных барбитуровой кислоты. Роблес (Schema voor het identificeren van enige barbitalen. Robles M. A.), Pharmac. weekbl., 1957, **92**, № 2, 41—46 (гол.)

Предложена схема идентификации производных барбитуровой к-ты, основанная на их р-ции с ванилином и конц. H_2SO_4 (Turfitt G. E., J. Pharmacy and Pharmacol., 1948, **21**, 5) и на некоторых других р-циях. Н. Туркевич

54783. Анализ барбиталов. Швенкер (Die Analyse von Barbitalen. Schwenker Gerhard), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, **97**, № 11, 238—240 (нем.)

Обзор качеств. и колич. методов определения барбиталов. Предложена схема анализа некоторых барбиталов, основанная на разном отношении их к некоторым реактивам (нитрат Co + пиридин, $KMnO_4$) и последующем определении т-р плавления. Библ. 30 назв. Д. Васкевич

54784. Анализ аминоантипирина при контроле производства пирамидона. Лятвиненко Л. М., Поляков В. П., Греков А. П., Чернецкая А. М., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 1, 46—48

Для анализа ароматич. аминов вместо до сих пор применяемого метода диазометрич. титрования рекомендуется метод потенциометрич. титрования нитритом Na; примеси предварительно осаждают ацетатом Pb. К анализируемому р-ру добавляют 20 *мл* HCl (1 : 1), 40—50 *мл* воды, кипятят 20 мин., охлаждают до комнатной т-ры, добавляют конц. NH_4OH до слабощел. р-ции 30—40 *мл* 1 *M* $Pb(CH_3COO)_2$, разбавляют водой до 200 *мл*, перемешивают и выдерживают 5—10 мин. (или фильтруют). К 50 *мл* прозрачного р-ра добавляют 20 *мл* HCl (1 : 1), 2 *г* KBr и при энергичном перемешивании титруют 0,1 *M* р-ром $NaNO_2$ (потенциометр ППТВ-1; контрольный электрод — пластинчатый платиновый, а вспомогательный — хингидронный). 1 *мл* 0,1 *M* $NaNO_2$ соответствует 0,02032 *г* антипирина. Описан способ контроля полноты гидролиза сульфоаминоантипирина. М. Пасманик

54785. Хроматография на бумаге келлина, визнагина и глюкозида келлола. Данн, Иллинг (Notiz über die Papirohromatographie von Khellin, Visnagin und Khellol-glucosid. Dann O., Illing G.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 12, 718—719 (нем.)

Осуществлено хроматографич. разделение келлина (I), визнагина (II) и глюкозида келлола (III) на бумаге Шлейхер и Шюлль № 2043 b; в качестве подвижной фазы использована вода, насыщенная эфиром, как с добавкой CH_3OH (р-ритель I), так и без добавки (р-ритель II). I, II и III обнаруживали на хроматограммах по флуоресценции в УФ-свете (открываемый минимум 1 γ); для открытия 5-норкеллина ($\geqslant$5 γ), оставшегося на линии старта, хроматограмму опрыскивали спирт. 2%-ным р-ром

$FeCl_3$. R_f для I, II, III при употреблении р-рителя I соответственно равна 0,54; 0,48 и 0,62; а при употреблении р-рителя II 0,80, 0,76 и 0,68. Т. Леви

54786. **Хроматографическое разделение и анализ нафазолина и продуктов его гидролитического разложения. Шварц, Курамото, Малспейс** (Chromatographic separation and analysis of naphazoline and its hydrolytic degradation products. Schwartz Michael A., Kuramoto Roy, Malspeis Louis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 12, 814—817 (англ.)

Продукты гидролитич. разложения нафазолина (2-(1-нафтилметил)-2-имидазолин) (I) в водн. или щел. среде (1-нафтилацетилэтилендиамин (II), 1-нафтилуксусная к-та (III), этилендиамин (IV) изучены методом распределительной хроматографии. На колонке гидратированной кремневой к-ты (15 *г*; диам. колонки 20 *мм*), насыщенной водой (15 *мл*), с применением в качестве элюента $CHCl_3$ выделена III. Для определения III использован фотометрич. метод ($\lambda_{макс}$ 283 *мμ*). На колонке целита 545 (20 *г*; диаметр колонки 20 *мм*), насыщенного боратным буферным р-ром (15 *мл*) с pH 8,5, разделены I (элюент смесь *н*-гептан-$CHCl_3$, 65 : 35) и II (элюент $CHCl_3$). Первые 70 *мл* элюата отбрасывают, I присутствует в последующих 125 *мл*. При элюировании хлороформом первые 10 *мл* элюата отбрасывают, II присутствует в последующих 10 *мл*. $\lambda_{макс}$ I и II находятся соответственно при 282 и 284 *мμ*; IV в указанных областях спектра не поглощает. Кол-во выделенных I, II и III лежит в интервале 97,3—103,3%. Т. Леви

54787. **Фотометрическое определение нитрофуразона, нитрофурантоина и фуразолидона в плазме. Бьюзард, Враблич, Пол** (Colorimetric determination of nitrofurazone, nitrofurantoin, and furazolidone in plasma. Buzard James A., Vrablic Dorothy M., Paul Mary F.), Antibiot. and Chemotherapy, 1956, 6, № 12, 702—707 (англ.)

Для определения нитрофуразола, нитрофурантоина и фуразолидона предложен фотометрич. метод, основанный на оценке кол-ва образующегося из указанных соединений фенилгидразона 5-нитро-2-фурфурола. Для получения стандартных р-ров 50 *мг* нитрофурана (I) растворяли в 50 *мл* N,N-диметилформамида, 5 *мл* полученного р-ра разбавляли водой до 50 *мл*, а затем 5 *мл* водн. р-ра разбавляли до конц-ии I 10 γ/*мл*. При анализе 2 порции обработанной (оксалатом, цитратом или гепарином) плазмы (по 3 *мл*) помещали в пробирки; к одной порции добавляли 5—10 *мг* $NaHSO_3$ (для разрушения присутствующего I) и встряхивали 15 мин.; к обеим порциям плазмы (а также к стандартным р-рам) прибавляли по 1 *мл* 1,5%-ного р-ра хлоргидрата фенилгидразина и 5 н. HCl. Пробирки выдерживали 25 мин. при 70°, охлаждали 5 мин. в водопроводной воде, добавляли по 5 *мл* толуола, встряхивали ~25 раз, центрифугировали, отделяли прозрачный слой и фотометрировали при 430 *мμ*. Окраска устойчива непродолжительное время. Погрешность определения 1—10 γ/*мл* нитрофуразона, нитрофурантоина и фуразолидона в плазме не превышает 0,5 *мг*. Закон Бера выполняется при ⩽ 30 γ I. Т. Леви

54788. **Новый метод определения микроколичеств витамина С. Букач** (Eine neue Methode zur Erfassung kleinster Vitamin C-Mengen. Bukatsch Franz), Mikrokosmos, 1957, 46, № 4, 95—96 (нем.)

Метод определения микроколичеств витамина С (I) основан на способности I к восстановлению 2,6 дихлорфенолиндофенола (II). Полоску фильтровальной бумаге Шлейхер-Шюлль № 2043b погружают в 0,2%-ный р-р II и быстро высушивают (хранят в бюксах). При помощи капилляра с двумя отметками отбирают пробу анализируемой жидкости (1 *μл*), засасывают до 2-й метки 4%-ный р-р HPO_3 и смесь выдувают на пропитанную бумагу. В присутствии I образуется белое пятно (на синем фоне) с красными кольцами. При колич. определении сравнивают красные кольца для анализируемого и стандартного р-ров. Метод применим до определения малых кол-в I в цветном нектаре, фруктовом соке и лекарственных препаратах. Т. Леви

54789. **Определение витамина D и родственных соединений. Часть I. Введение. Приготовление образцов методом облучения. Шоу, Джефрис, Холт. Часть II. Анализ продуктов облучения. Шоу, Джефрис** (The determination of vitamin D and related compounds. Part I. Introduction and preparation of compounds in the irradiation seies. Shaw W. H. C., Jefferies J. P., Holt T. E. Part II. Analysis of irradiation products. Show W. H. C., Gefferies G. P.), Analyst, 1957, 82, № 970, 2—7, 8—16. Discuss. 16—18 (англ.)

I. Описаны методы получения очищ. прекальциферола$_2$, прекальциферола$_3$, лумистерина$_2$, тахистерина$_2$ и других соединений. Р-ры, подвергавшиеся облучению, освобождали от р-рителя дистилляцией, остаток провитамина (эргостерина или 7-дегидрохолестерина) извлекали разб. спиртом (до остаточного содержания < 4%) и хроматографировали в трубках (длина 60, внешний диам. 4,2 *см*) с активированной Al_2O_3, смоченной петр. эфиром. Приведены спектры поглощения в УФ-области ряда соединений, а также коэф. экстинкции и мол. коэф. экстинкции.

II. Для определения остаточного провитамина навеску, содержащую ~1 *мг* провитамина, растворяют в 5 *мл* абс. C_2H_5OH и добавляют равный объем 0,5%-ного р-ра дигитонина в 80%-ном C_2H_5OH; нагревают до ~70°, через ~18 час. центрифугируют, осадок промывают, растворяют в абс. C_2H_5OH и фотометрируют при 271,5, 282, 293,5 и 310 *мμ*. Коэф. экстинкции спирт. р-ра безводн. эргостерина и 7-дегидрохолестерина при 282 *мμ* составляет соответственно 305 и 315. Методом хроматографии на колонках активированной Al_2O_3 с использованием в качестве р-рителя смеси петр. эфир-ацетон (6% ацетона) продукты, образующиеся при облучении провитамина, разделены на 2 основные группы — группу прекальциферола (фракции 5—11; первые 45 *мл* элюата отбрасывают), кальциферола (фракции 14—23) и эргостерина (фракции 24—31). Для анализа указанных групп применены метод поглощения в УФ-области и фотометрич. метод с $SbCl_3$ и ацетилхлоридом. Приведены результаты анализа продуктов облучения и концентратов витамина D_3; показано, что присутствие витамина А мешает. Т. Леви

54790. **Тетрафенилдиборокись. Сообщение VI. Обнаружение микроколичеств 3-оксифлавонов при помощи ароматических диарилборкислот. Нёй** (Mikrogrammnachweis von 3-Hydroxyflavonen mit aromatischen Diarylborsäuren. VI. Mitt. über Tetraphenyl-diboroxyd. Neu Richard), Mikrochim. acta, 1956, № 7—8, 1169—1174 (нем.; рез. англ., франц.)

При взаимодействии 3-оксифлавонов: морина (I) и кверцетина (II) с окисью тетрафенилдибора (III) развивается желтая окраска, которая в присутствии четвертичных соединений аммония (IV) переходит в красную (или образуется красный осадок). При этом чувствительность р-ции увеличивается. В УФ-свете наблюдается флуоресценция, дающая возможность открыть (в отсутствие IV) 0,1 γ I и 1 γ II. В присутствии IV с длинной цепью открывают 0,5 γ II. При работе пользовались 0,5%-ным р-ром III, 0,01%-ным р-ром I и 0,1%-ным р-ром II в CH_3OH.

Сообщение V см. РЖХим, 1957, 44602. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 68794. М. Пасманик

54791. **Метод идентификации разделенных методом хроматографии на бумаге флавонов и продуктов их расщепления, образующихся в камфарном масле из конского каштана. Нёй, Нейхофф** (Eine Methode zur Identifizierung papierchromatographisch aufgetrennter Flavone und ihrer Spaltprodukte, dargestellt am Kämpferol aus *Aesculus hippocastanum* L. Neu Richard, Neuhoff Ernst), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 1, 10 (нем.)

Для идентификации флавонов, выделенных в процессе хроматографич. разделения компонентов вытяжки из листьев конского каштана, предложен метод, основанный на образовании характеристич. красящего в-ва при взаимодействии с солью диазония (РЖХим, 1957, 15899). Сплавлением со щелочью флавоны расщепляют на фенолы и окси- и метоксипроизводные бензойной к-ты. Установлено присутствие в листьях конского каштана камфарного масла. Предложенный способ идентификации применим для фитохим. исследований в области флавонов, для открытия фенолов и оксифенилкарбоновых к-т. Т. Леви

54792. **Изучение действительного содержания сырого жира, чистого жира и основных жировых составных частей в основном сельскохозяйственном корме. I. Исследование некоторых зеленых кормов и лугового сена. Беккер** (Untersuchungen über den wirklichen Gehalt an Rohfett, Reinfett und essentiellen Fettbestandteilen im landwirtschaftlichen Grundfutter. I. Mitt. Untersuchung einiger Grünfutter- und Wiesenheuproben. Becker Max), Arch. Tierernährung, 1956, 6, № 3, 139—149 (нем.)

Для колич. определения сырого жира свежий анализируемый материал грубо измельчают и многократно экстрагируют гидрофильными р-рителями (метанол или ацетон) с целью удаления основного кол-ва воды. Экстракцию и последующие операции производят в токе N_2 или CO_2. Затем пробу высушивают в вакуумном сушильном шкафу, если нужно измельчают, и экстрагируют эфиром (I) или трихлорэтиленом. Р-ритель отгоняют, остаток растворяют в I, встряхивают с водой, экстракт высушивают при помощи Na_2SO_4, фильтруют, отгоняют I, приливают петр. эфир (II), фильтруют р-р и удаляют II выпариванием сначала при обычном давлении, а затем в вакууме. Растворимый в II остаток представляет собой сырой жир, который характеризуют средним мол. весом входящих в его состав жирных к-т (ЖК). Для определения содержания чистого жира удаляют неомыляющиеся составные части, а затем выделяют ЖК и взвешивают. Содержание неомыляющихся в-в может превышать 20%. Чистый жир, освобожденный от этих в-в, представляет собой сильно ненасыщ. продукт, йодное число которого > 100. Содержание ненасыщ. ЖК в зеленом корме значительно превышает кол-во других ЖК, причем более половины от общего содержания ЖК приходится на долю ЖК с несколькими двойными связями. Жиры зеленых растений характеризуются более высокими значениями йодных чисел, чем жиры их семян. Приведены данные о содержании жиров в различных видах зеленых кормов и сене. Н. Полянский

54793. **Определение анионоактивных и катионоактивных веществ по йодокрахмальной окраске. Такаяма, Канэки** (ヨウ素デン粉呈色を利用するアニオンおよびカチオン界面活性剤の定 量法. 高山雄二, 金木尚子), 工業 化學雜 誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 663—665 (японск.)

54794. **Распределительная хроматография полиэтиленгликолей. Накагава, Наката** (ポリエチレングリコールの分配クロマトグラフイ I. 中川俊夫, 中田伊佐巳), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 710—712 (японск.)

54795. **Идентификация найлона и родственных полимеров методом хроматографии на бумаге. Класпер, Хаслам, Муни** (The identification of nylon and related polymers by paper chromatography. Clasper M., Haslam J., Mooney E. F.), Analyst, 1957, 82, № 971, 101—107 (англ.)

Анализируемый материал гидролизуют 50%-ной HCl, р-р выпаривают досуха и полученные таким образом продукты гидролиза растворяют в C_2H_5OH (наблюдают поведение материала при гидролизе и растворении). Полученный спирт. р-р хроматографируют на бумаге ватман № 1, употребляя в качестве подвижного р-рителя смесь *н*-C_3H_7OH-NH_4OH-H_2O (6 : 3 : 1); одну из хроматограмм сушат, изучают в УФ-свете и опрыскивают р-ром нингидрина (0,3 *г* препарата в смеси *н*-C_4H_9OH-2 н. CH_3COOH, 95 : 5); другую опрыскивают смесью метилового красного с боратным буферным р-ром (12,368 *г* H_3BO_3 и 14,912 *г* KCl растворяют в воде, добавляют 35 *мл* 1 н. NaOH и разбавляют до 1 *л*; 0,03 *г* метилового красного растворяют в 100 *мл* полученного буферного р-ра). Результаты, полученные для найлонов 6, 610, 66, 11, нгамида И, найлонов 66/610, 66/6, 66/610/6, 66/6РАСМ6, табулированы. Т. Леви

54796. **Методы определения нелетучих веществ, экстрагируемых петролейным эфиром, и методы определения летучих несмешивающихся жидкостей.**— (Recommended methods for the analysis of trade effluents.—), Analyst, 1957, 82, № 971, 123—126 (англ.)

Для определения в сточных водах нелетучих в-в, экстрагируемых петр. эфиром (жирные и нелетучие углеводородные масла и жиры), к анализируемой пробе добавляют 5 *мл* ~1%-ного р-ра $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, вводят известковое молоко для флоккуляции, перемешивают ~2 мин. и сифонируют прозрачный р-р. Осадок растворяют в разб. HCl (1 : 3), добавляют 50 *мл* петр. эфира, встряхивают 1 мин., водн. слой вновь экстрагируют петр. эфиром (50 *мл*), экстракты объединяют, сушат над Na_2SO_4, фильтруют, отгоняют петр. эфир, остаток нагревают в кипящей водяной бане, охлаждают и взвешивают. Метод определения летучих несмешивающихся жидкостей основан на смешиваемости летучих масел с ацетоном; масла адсорбируют на активированном угле, элюируют ацетоном и разбавляют кислым р-рителем (р-р, содержащий 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *мл* типоля на 1 *л* воды; перед употреблением охлаждают до 5—10°). Образующуюся муть сравнивают с эталонами. И. Каринская

54797. **Очистка и анализ химических продуктов, содержащих бензол и пиридин. Ким Ян Ха** (벤졸계 및 피리딘계 화합물의 정제법 및 분리법. 김량 하), 조선 의학, Часон ыхак, 1956, № 7, 13—14 (кор.)

54798 К. **Руководство по качественному анализу органических соединений. Линстед, Уидон** (A guide to qualitative organic chemical analysis. Linstead Reginald Patrick, Weedon Basil Charles. London, Butterworth's Scient. Publs, 1956, xi, 169 pp., ill., 21 sh.) (англ.)

54799 Д. **Новые методы количественного определения углерода, водорода, азота, серы, хлора, брома и йода в органических веществах. Федосеев П. Н.** Автореф. дисс. докт. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: Хроматография аминокислот и пептидов 17307—17309Бх, 17333Бх; жирных к-т 17313Бх; сте-

роидов 17314Бх; алкалоидов 54091. Полярографич. опред. морфина 17297Бх. Определение: триптофана, тирозина 17315Бх, ароматич. оксикислот 17316Бх; глюкозамина, галактозамина 17317Бх; копропорфирина 17318Бх; витаминов 17323Бх; эпинефрина, норэпинефрина 17324Бх; NN-дибензил-β-хлорэтиламина 17325Бх; кортикоидов 17326Бх, 17340Бх, 17341Бх; стероидов 17336Бх; миколовой к-ты 17343Бх; алкалоидов 17348Бх, 17349Бх; дигидрострептомицина 17708; линолевой и линоленовой к-т 56172; бутилоксианизола 56190. Определение: смол на тканях 55612; фенолов в топливах 55400. Анализ фармацевтич. средств 55665, 55668. Анализ вин, определение K 56319, Fe 56322. Анализ жиров, масел, восков 56173. Анализ пищевых продуктов 56362. Определение NaCl в пищевых продуктах 56361. Определение Mg 56377. Определение дибромэтана 56405. Анализ продуктов газообмена 17338Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

54800. Новые приборы и аппараты. Цупко И. Н. Приборостроение, 1956, № 8, 29—31

Краткое описание аппарата ЭФА-1 для электрофореза на бумаге и препаративной центрифуги с двумя роторами на 35—50 тыс. об/мин, работающей в атмосфере H_2 при остаточном давл. 10 *мм* Hg и при т-ре $0° \div +4°$. В. Анохин

54801. Стандартные отклонения микровесов и возможные ошибки при анализе. Ходзуми (微量天秤の標準偏差と分析誤差. 穂積啓一郎), 化学の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1955, 9, № 3, 167—173 (японск.)

54802. Двухлучевой микроспектрометр. Хаггис (A double-beam microspectrometer. Haggis G. H.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 12, 491—493 (англ.)

Описан способ преобразования однолучевого спектрометра типа 12С в двухлучевой. В полученном приборе разрешающая способность в области 2800—3200 $см^{-1}$ составляет 25 $см^{-1}$ и воспроизводимость записи $\pm 1\%$. В. Лыгин

54803. Сравнение различных систем инфракрасных спектрометров. Голе (Comparison of various infrared spectrometric systems. Golay Marcel J. E.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 6, 422—427 (англ.)

В основу сравнения положен средний квадратичный шумовой фактор (ШФ). Показано, что если для однолучевой системы с модуляцией светового пучка принять ШФ равным 1, то для систем с усилением по постоянному току ШФ равен 0,45. Для двулучевых систем с попеременным перекрыванием пучков и сравнением амплитуд сигналов ШФ колеблется в пределах 1,11—2,00. Для фазочувствительных двулучевых систем ШФ составляет 2,11—2,86 и, кроме того, добавляются специфич. дополнительные источники ошибок. М. Буланин

54804. Конструкция спектрофотометра. Плшко, Гажо (Konštrukcia spektrálneho fotometra. Plško E., Gažo J.), Techn. práca, 1957, 9, № 1, 18—21 (словацк.)

54805. Полуавтоматический метод спектроскопических измерений длины волны и интенсивности. Дик, Димок, Кроссуйат (Semiautomatic method for spectroscopic wavelength and intensity measurements. Dieke G. H., Dimock D., Crosswhite H. M.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 6, 456—462 (англ.)

Описанная аппаратура позволяет обрабатывать спектрограммы со скоростью, в 10 раз превышающей скорость обычных неавтоматич. методик. М. Буланин

54806. Быстрое и точное измерение показателя преломления в инфракрасной области спектра. Мак-Алистер, Вилья, Солзберг (Rapid and accurate measurements of refractive index in the infrared. Mcalister E. D., Villa J. J., Salzberg C. D.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 7, 485—487 (англ.)

54807. Фильтр с очень узкой полосой пропускания, основанный на принципе интерферометра Фабри—Перо. Рау, Пеккер (Un filtre à bande passante très étroite reglable d'après le principe de l'interféromètre Pérot et Fabry. Raoult Gaston, Pecker Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 1, 25—27 (франц.)

Описана электронная схема для усиления узкой полосы путем обобщения принципа интерферометра Фабри — Перо на радиоэлектрич. частоты. Авторы считают возможным использование схемы в качестве детектора поляризации света солнечной короны. А. Бабад-Захряпин

54808. Термостатированный держатель микрокюветы для инфракрасного спектрофотометра. Зенчельский, Шоуэлл, Райт (Thermostated microcell adapter for Perkin-Elmer infrared spectrophotometers. Zenchelsky S. T., Showell J. S., Wright Ralph G.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 167—169 (англ.)

Описана конструкция термостатированного держателя микрокюветы для анализа содержания дейтерия по поглощению в полосе вал. кол. O — D (3,98 μ). Корпус держателя изготовлен из латуни и имеет цилиндрич. отверстие в центре для микрокюветы. Стенки корпуса омываются водой из термостата. Держатель вставляется в пазы держателя кюветы спектрофотометра и исключает возможность попадания паров воды атмосферы в корпус спектрофотометра. В. Лыгин

54809. Измерение рассеянного света в спектрофотометре Цейсса. Фрёлих (Streulichtmessungen am Zeiss'schen Spektralphotometer. Fröhlich F.), Exptl. Techn. Phys., 1956, 4, № 5, 231—240 (нем.)

Приведены результаты колич. измерений рассеянного света в цейссовском универсальном спектрофотометре с фотоэлектрич. регистрацией для видимой и близкой ИК-области спектра. В. Лыгин

54810. Новый колориметр. Люшер, Дюран (Ein neues Kolorimeter. Lüscher E., Durand J.), Chimia, 1956, 10, № 12, 302 (нем.)

Коллиматором колориметра служит вогнутое зеркало ($f = 30$ *мм*). Монохроматич. излучение выделяется интерференционными фильтрами и фильтрами из шоттовского стекла. Приведены кривые пропускания используемых фильтров в области спектра 350—700 *мμ*. Питание источника света стабилизируется. Приемником излучения служит фотоэлемент с запорным слоем. Ток фотоэлемента измеряется микроамперметром, шкала которого калибрована как в процентах пропускания, так и в логарифмах коэф. экстинкции. В. Лыгин

54811. Автоматический денситометр. Херкок, Шелдрик (An automatic densitometer. Hercock R. J., Sheldrik G. E. A.), J. Photogr. Sci., 1956, 4, № 5, 113—115 (англ.)

Описан двулучевой автоматич. денситометр с оптич. клином для измерения образцов с плотностями до 6. Модуляция лучей (50 *гц*) осуществляется с помощью вращающегося зеркала; сигнал поступает на фотоумножитель. Равновесие достигается за 1 сек. Диаметр измеряемой площадки 0,3—0,03 *см*. Л. Беленький

54812. Устройство для равновесной индикации и увеличения пределов измерений в двулучевом денситометре с низкочастотной модуляцией светового пучка. Нил (Balance indication and density-range extension in a split-beam densitometer using low-frequency beam chopping. Neale D. M.), J. Photogr. Sci., 1956, 4, № 5, 126—129 (англ.)

Описан двулучевой денситометр с электронным нуль-индикатором, который характеризуется простотой и стабильностью усилителя и может применяться для измерения оптич. плотностей до 4,0 с точностью $\geq \pm 0,01$. Л. Беленький

54813. Погружной источник для возбуждения спектров. Перман (Unterwassererregung von Lösungs-Spektren. Perman I.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1953, 1, № 2, 42—43 (нем.); «J. Stefan» İnst., 1953, 1, 23—34 (нем).

Предлагается конструкция искрового источника спектра, в котором искры возникают на границе электролита и тонкой проволоки, касающейся жидкости и присоединенной к сети 110 *в*. Объем микроячейки составляет 1 *мл*. И. Тиндо

54814. Новые достижения в области непрерывного химического анализа оптическими методами. Смит, Глассер, Вудхалл (New developments in continuous chemical analysis by optical methods. A report by ISA Subcommittee on Optical Methods of Analysis. Smith V. N., Glasser L. G., Wodhull E. H.), ISA Journal, 1957, 4, № 1, 26—29 (англ.)

Дана характеристика современных приборов промышленного изготовления для рефрактометрич., колориметрич. и фотометрич. анализа в УФ- и ИК-области спектра. В. Лыгин

54815. Измерение яркостной температуры, монохроматической испускательной способности и истинной температуры светящихся пламен при помощи фотографической фотометрии. Гале (Mesure des températures de brillance du facteur monochromatique d'émission et des températures vraies des flammes éclairantes par photométrie photographique. Galey J.), Colloq. nat. Centre nat rech. scient., 1955, № 10, 227—235 (франц.)

54816. Приспособления для исследования структуры материалов при низких температурах. Вавра (Přistroj na zkoušení jemné struktury materiálu za nízkých teplot. Vávra František), Českosl. časop. fys., 1956, 6, № 5, 548—549 (чешск.)

Изготовлены рентгеновские камеры с приспособлениями для охлаждения образцов до —130° при рентгенографировании их по классич. методу Дебая — Шеррера, методу обратной съемки и самофокусировки. Образец помещается в целлулоидную трубку, по которой пропускается охлажд. в жидком воздухе газ. В. Свиридов

54817. Техника припаивания алюминиево-силиконовых пленок к стеклу рентгеновских камер. Кент (A technique for sealing aluminiumsilicon foils to glass X-ray cameras. Kent P. J. C.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 2, 72 (англ.)

54818. Электронографические исследования при помощи электронного микроскопа ЭМ-3. Верцнер В. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 7, 834—837

Описаны электронографич. насадки для исследования на прохождение и отражение в электронном микроскопе ЭМ-3. В них предусмотрены все движения препаратов, необходимые в указанных исследованиях. Насадки вставляются в люк между объективной и проекционной линзами. Перед исследованием полюсные наконечники проекционной линзы заменяются на цилиндрич. магнитный экран из армко-Fe для устранения дисторсии дифракционной картины. Фокусировка электронного пучка при исследовании может осуществляться либо одной (объективной), либо двумя (объективной и конденсорной) линзами. Б. Звягин

54819. Ионизационные насосы. Насосы, действие которых основано на явлениях ионизации и абсорбции откачиваемого газа. Тома (Pompes à ionisation. Pompes à évaporation et ionisation. Thomas E.), Vide, 1956, 11, № 63, 88—98 (франц.; рез. англ.) Обзор. Библ. 26 назв. А. Розенфельд

54820. Аппаратура для измерения давления паров ниже 10^{-2} *мм* рт. ст. Херлет, Рейх (Ein Gerät zur Messung von Dampfdrucken unter $1 \cdot 10^{-2}$ Torr. Herlet A., Reich G.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 1, 14—23 (нем.)

Описан аппарат для одновременного измерения давления паров в интервале 10^{-2}—10^{-7} *мм* рт. ст. и скорости испарения в-ва, помещенного в печь и испаряющегося через узкое отверстие с заслонкой. Мол. струя в-ва конденсируется на чашке торзионных одноплечных весов. Первоначальный импульс, получаемый чашкой, пропорционален давлению в-ва в печи, а скорость нарастания веса пропорциональна скорости испарения. Даны расчетные ф-лы. Приведена зависимость давление — т-ра (в интервале 20—250°) для ряда технич. в-в. Аппарат позволяет вычислить мол. вес, а также (при постоянной т-ре) различать отдельные испаряющиеся компоненты и делать качеств. заключение о составе смеси. А. Лошманов

54821. Высоковакуумный газовый клапан. Нестер (High-vacuum gas valve. Nester R. G.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 10, 874—875 (англ.)

Описан стеклянный клапан, позволяющий регулировать очень малые скорости натекания газа в систему при давлениях в диапазоне 10^{-5}—10^{-8} *мм* рт. ст. Л. Абрамович

54822. Метод быстрого определения давления с помощью вязкой и смачивающей манометрической жидкости (силиконовое масло 300). Вебер (Eine Methode zur schnellen Druckbestimmung mit einer zähen und benetzenden Manometerflüssigkeit (Siliconöl 300). Weber Horst), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 2, 320—325 (нем.)

Несмотря на высокую вязкость силиконового масла, применение его в манометрах возможно, если разность столбов измерять в момент прохождения нижнего уровня мениска в опускающемся столбе через минимум. Излагается теоретич. обоснование метода. Упругость пара силиконового масла практически неизмеримо мала. В. Анохин

54823. Прибор для измерения поверхностного натяжения и плотности жидких металлов в вакууме. Покровский Н. Л., Сандов М., Физ. металлов и металловедение, 1956, 2, № 3, 546—551

54824. Автоматический ротационный вискозиметр 7-73-1.— (7-73-1 迴轉式自動黏度計), 染化, Жаньхуа, 1955, № 9, 386—388 (кит.)

54825. Вибрационный вискозиметр. Торикаи, Фудзимори, Нэгиси (振動型粘度計. 鳥飼安生, 藤森聰雄, 根岸勝雄), 生産研究, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 5, 1—6 (японск.)

54826. Микровискозиметр широкой области применения. К е п (Microrhéomètre à large domaine d'utilisation. K é p e s A n d r é), La nature, 1956, № 3255, 280—281 (франц.)

Прибор состоит из свободно висящего конуса, вершина которого находится у дна чашечки, вращающейся от мотора. Жидкость в объеме 1—4 *см*³ помещается между конусом и плоскостью дна. Поворот конуса отсчитывают по отклонению светового пятна, отраженного зеркальцем, прикрепленным к конусу. Приведены примеры измерения напряжения сдвига для двух жидкостей, совершенно ньютоновской и неньютоновской. Б. Анваер

54827. Способ определения упругости пара. Л е о н а р д, Б а л т м а н (A convenient method of determining vapor pressures. L e o n a r d J. M., B u l t m a n J. D.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 12, 623—624 (англ.)

Предложен простой аппарат для измерения упругости пара жидких и твердых веществ.
Ю. Вендельштейн

54828. Техника анализа с помощью ультрацентрифугирования, в применении к измерениям молекулярных весов. Н и к о л я (Techniques analytiques d'ultra-centrifugation utilisées pour la mesure des masses moléculaires. N i c o l a s L.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 3, 81—93 (франц.)

Изложена общая теория метода и описаны современные модели ультрацентрифуг с анализом эффективности фракционирования полидисперсных р-ров макромолекул по величинам мол. весов. Библ. 24 назв.
В. Анохин

54829. Простое приспособление для фильтрования на центрифуге при изготовлении твердых образцов для измерения радиоактивности. Б р о н н е р, Е р н б е р г (Simple centrifugal filtration assembly for preparation of solid samples for radioassay. B r o n n e r F e l i x, J e r n b e r g N i l s A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 462 (англ.)

Описана конструкция разъемной трубки из нержавеющей стали в Al-оправе для укрепления бумажного фильтра, помещаемой в гнездо центрифуги вместо пробирки. Это приспособление значительно ускоряет изготовление проб радиоактивных трудно фильтруемых осадков. В. Анохин

54830. Ловушка для паров ртути в масс-спектрометре. Т а ф ф л и, Л а м д и н (Trap for attenuating mercury vapors in the mass spectrometer. T u f f l y B. L., L a m b d i n W. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 1, 164—165 (англ.)

Ловушка, установленная перед впускным вентилем масс-спектрометра, состоит из стеклянного цилиндра 32 × 90 *мм*, наполненного гранулированным Zn (10 меш.). Ввод и вывод ловушки закрыты Pt-сетками, чтобы предотвратить выдувание Zn. Ловушка снабжена нагревателем; рабочая т-ра < 100°. Ловушка обеспечивает в большинстве случаев полное уничтожение Hg-пика. А. Лошманов

54831. Сцинтиллирующий состав для радиационной дозиметрии. Б е л ч е р, Г е й л и н г е р (Improved scintillating media for radiation dosimetry. B e l c h e r E. H., G e i l i n g e r J. E.), Brit. J. Radiol., 1957, **30**, № 350, 103—105 (англ.)

Предлагается в качестве фосфора полистирол-*п*-терфенилтетрафенилбутадиен с добавкой мелкодисперсного ZnS, активированного Ag. В сцинтилляционных рентгеновских и гамма-дозиметрах указанный фосфор в значительной степени снижает зависимость чувствительности прибора от длины волны в области $h\nu$ 30—200 *кэв*. Г. Радзиевский

54832. Новый счетчик ионизирующего излучения. О п п е л ь т (Nový měřič ionisačního zaření. O p p e e t J i ř í), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 6, 700—703 (чешск.)

Описана простая портативная аппаратура, которая может служить как дозиметр, дающий возможность определять общее кол-во ионизирующего излучения, или как интенсиметр для измерения моментальной величины интенсивности излучения с константой времени ~ 1 сек. в границах 25—100 *мрентген/час*.
Н. Туркевич

54833. Автоматический адиабатический микрокалориметр. Применение его для измерения периодов полураспада и для сравнения эталонов радия. Л е к у э н, Р о б е р (Réalisation d'un dispositif automatique de microcalorimétrie adiabatique. Application à la mesure de périodes radioactives et à la comparaison des étalons de radium. L e c o i n M., R o b e r t J.), J. Phys. et radium, 1956, **17**, № 11, Suppl., A150 — A158 (франц.)

Свинцовый калориметр подвешен внутри Cu-сосуда, погруженного в водяную баню, содержащую ~100 *л* воды. Разность т-р между калориметром и Cu-сосудом измеряется с помощью термоэлемента и гальванометра. Зайчик гальванометра падает на фотореле, которое приводит в действие вентиль для добавления в ванну горячей воды. Сравнение двух радиоактивных источников тепла производится по времени, за которое т-ра водяной бани поднимается на определенную величину. В этом калориметре возможно определение периода полураспада радиоактивных в-в с точностью ⩽0,5%. Проведено сравнение различных эталонов Ra.
А. Лихтер

54834. Калориметр для определения теплот смешения двух жидкостей. К е н т т я м а а (A calorimeter for determining the heat of mixing of two liquids. K e n t t ä m a a J o u k o), Suomen kem., 1957, **30**, № 2, B15 — B18 (англ.)

54835. Изотермический калориметр и теплота смешения смесей изооктана с перфторогептаном. М ю л л е р, Л ь ю и с (Isothermal calorimeter and the heat of mixing of iso-octane-perfluoroheptane solutions. M u e l l e r C h a r l e s R., L e w i s J a m e s E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1166—1170 (англ.)

Описана система дифференциального калориметра с автоматич. компенсацией разности т-р при помощи двух термисторов, включенных в мостовую электронную схему. Измерены теплоты смешения изооктана и перфторогептана, и результаты сопоставлены с величинами, вычисленными из упругостей пара.
Г. Березин

54836. Точный прибор для измерения осмотического давления. Д а в и д е с к у (Dispozitiv de precizie pentru măsurarea presiunii osmotice. D a v i d e s c u Y.), Studii şi cercetări fiz., 1956, **7**, № 3, 485—486 (рум.)

Описана конструкция прибора, в котором большая поверхность мембраны (~100 *см*²) и небольшой объем жидкости (~ 10 *мл*) обеспечивают высокую скорость установления осмотич. равновесия, вследствие чего время, необходимое для одного определения, ⩽30 мин. Осмометр позволяет изучать в-ва с мол. в. 10 000—500 000 при конц-иях р-ров 2—20 *г/л*. Точность определения ±0,05%. Я. Матлис

54837. Аналитическое исследование высокочастотного прибора для измерения концентраций. Я н о, М у с я, В а д а, Х и н о (高周波濃度計の應答曲線に對する解析的研究. 矢野武夫, 武者宗一郎, 和田健 , 日笠隆史), 化學工學, Кагаку когаку, 1956, **20**, № 7, 339—346 (японск.; рез. англ).

Приведены результаты теоретич. расчетов по данным, полученным в предыдущих работах (РЖХим, 1957,

31183) по исследованию зависимостей выходной кривой ВЧ-прибора для измерения конц-ий р-ров электролитов от частоты, формы и размеров ячейки, проводимости р-ра и параметров электрич. схемы. Л. А.

54838. **Применение в полярографии графитовых электродов, пропитанных воском.** **Гейлор, Конрад, Ландерл** (Use of a wax-impregnated graphite electrode in polarography. Gaylor V. Frances, Conrad Anne L., Landerl Jean H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 224—228 (англ.)

При применении пропитанных воском графитовых стержней (ГС) в качестве электродов в полярографии величина остаточного тока значительно снижается, и чувствительность к малым конц-иям полярографически активных в-в возрастает в 10 раз и более. Воспроизводимость диффузионного и остаточного токов, а также потенциалов полуволн улучшается. ГС могут применяться как в водн., так и в неводн. р-рах. Для пропитки ГС наиболее эффективными оказались касторовый и церезиновый воски. А. Немодрук

54839. **Упрощенный полярограф.** **Синагава** (簡單なポーラログラフ装置. 品川睦明), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 1, 39 (японск.)

54840. **Водородно-азотный газовый кулометр.** **Пейдж, Лингейн** (A hydrogen-nitrogen gas coulometer. Page John A., Lingane James J.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 175—179 (англ.; рез. нем., франц.)

В качестве электролита применяется 0,1 *M* р-р сернокислого гидразина и используется анодная р-ция $N_2H_5^+ = N_2 + 2H_2 + H^+$. Кулометр свободен от ошибок при малых плотностях тока. Б. Анваер

54841. **Аппарат для обессоливания микроколичеств растворов при качественной хроматографии аминокислот на бумаге.** **Цвейг, Худ** (Microdesalter for qualitative paper chromatography of amino acids. Zweig Gunter, Hood S. L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 438—441 (англ.)

Для извлечения путем электродиализа электролитов из капли биохим. экстракта, нанесенной в виде пятна на хроматографич. бумагу, рекомендуется несложное приспособление к обессоливающему аппарату Research Equipment Corp., модель X-100. В. Анохин

54842. **Камера для расшифровки бумажных хроматограмм в ультрафиолетовом свете.** **Дрейк, Хейнс, Нофф, Нилсон** (Ultraviolet scanner-camera for paper chromatography. Drake Norman A., Haines William J., Knauff Raymond E., Nielson Eldon D.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 2036—2038 (англ.)

Описан фонарь для трубчатой разрядной УФ-лампы с продольным окном, закрытым трехслойным светофильтром и флуоресцирующим экраном, прижатым к исследуемой бумажной хроматограмме. Фонарь допускает применение контактной фотосъемки, а путем замены лампы на люминесцентную и светофильтра на обыкновенное стекло фонарь легко приспособляется для фотосъемок хроматограмм с окрашенными зонами. В. Анохин

54843. **Приборы для регулирования напора и измерения разностей электропроводности при ионообменной хроматографии.** **Хаяси** (イオン交換クロマトグラフにおける加壓と示差電導度測定装置. 林兆豊), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 8, 390 (японск.)

Приведены схемы приборов. В. Анохин

54844. **Кювета для смачивания хроматограмм.** **Моррис, Мейсон** (Tray for dipping chromatograms. Morris Nelle J., Mason Austin C. F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 2038 (англ.)

Для нанесения окрашивающих реагентов на бумажные хроматограммы авторы рекомендуют вместо обычного опрыскивания применять погружение хроматограмм в р-р реагента в р-рителе, не действующем на зоны выявляемых в-в. Для этой цели предлагается конструкция кюветы из половины разрезанной вдоль боросиликатной стеклянной трубы со стеклянным валиком внутри для обеспечения равномерности смачивания бумажных полос при протягивании через кювету. В. Анохин

54845. **Простой автоматический аппарат для нанесения значительных объемов жидкости в исходную точку на хроматографическую бумагу.** **Дункомб, Пипл** (A simple automatic apparatus for spotting large volumes of liquid on chromatogram papers. Duncombe W. G., Peaple B. W. E.), Analyst, 1957, **82**, № 972, 212—214 (англ.)

В конструкции использовано сочетание микрометра с медицинским шприцем, с приводом от синхронного мотора на 1 об/мин и контактным ограничителем, устанавливаемым на заданный объем дозируемой жидкости. В. Анохин

54846. **Быстрый аналитический электрофорез с использованием призматической кюветы.** **Кегелс** (Rapid analytical electrophoresis employing prismatic cell. Kegeles Gerson), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1459—1463 (англ.)

Предлагается оптич. система для непосредственного снятия кривых градиента показателя преломления в приборах для свободного электрофореза. Чувствительность метода, определенная на образцах человеч. сыворотки, не ниже, чем у полутеневого метода. Ю. Соболев

54847. **Аналитические методы определения аэрозолей при помощи мембранных ультрафильтров. I. Исследование фильтрации весовым методом.** **Спурный, Вондрачек** (Analytické metody na stanovení aerosolu membránovými ultrafiltry. I. Studium filtrace při vážkovém stanovení. Spurný Květoslav, Vondráček Vladimír), Chem. listy, 1956, **50**, № 9, 1399—1405 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 22—29 (нем.; рез. русск.)

Исследованы эффективность и механизм фильтрации воздуха через мембранные ультрафильтры из нитроцеллюлозы (РЖХим, 1957, 41615). К. Mayer

54848. **Устройства для измерения размеров частиц зернистых веществ.** **Мидзуватари** (粉體の粒度測定装置. 水渡英二), 材料試驗, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater, 1956, 5, № 31, 200—207 (японск.)

Обзор. Библ. 32 назв.

54849. **Определение распределения частиц по размерам в грубодисперсных системах.** **Берг** (Bestimmung der Korngrößenverteilung von groben Produkten. Berg S.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 7, 229—234 (нем.)

Описан новый аппарат, позволяющий изучать распределение размеров частиц путем определения конц-ии в седиментирующей взвеси как пипеточным методом, так и при помощи ареометра. И. Гуревич

54850. **Неполяризующиеся электроды для измерений малых разностей потенциалов в море.** **Лейкис Д. И., Кабанов Б. Н.**, Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1956, **19**, 112—116

При измерениях э. д. с., не превышающих 10^{-3} *в*, рекомендуется употребление Ag/AgCl-электродов в 2,7%-ном р-ре NaCl. Электродный сосуд заканчивается внизу стеклянным фильтром. Абс. разность потенциалов любой пары электродов не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ *в*, а устойчивость во времени $1—2 \cdot 10^{-5}$ *в* в сутки. Л. Листова

54851. Записывающая аппаратура для измерения динамических механических свойств полимеров. Клайн (A recording apparatus for measuring the dynamic mechanical properties of polymers. Kline Donald E.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 102, 449—454 (англ.; рез. франц., нем.)

Описана аппаратура для измерения динамико-механич. свойств полимеров. Образцу в виде стержня задаются поперечные колебания различной частоты; р-ция образца автоматически записывается. Резонансная частота и ширина резонансной кривой являются мерой динамич. свойств. Аппаратура применима при т-рах 4—600° K и частотах 50—5000 *гц*. Величины затухания были измерены в пределах 10^{-4}—$5 \cdot 10^{-1}$. Ю. Липатов

54852. Физические основы абсорбциометрического анализа. Обсуждение принципов и факторов, характеризующих фотоэлектрический абсорбциометр Хильгера (Physical aspects of absorptiometric analysis. A consideration of the principles involved in and factors affecting the performance of the Hilger photoelectric absorptiometer.— Spec. Rept. Iron and Steel Inst., 1956, № 55, 37 pp., ill.) (англ.)

Подробно разобраны ошибки, вносимые в измерение оптич. плотности неточностью отсчета по шкале гальванометра, по шкале барабана и изменением величины апертуры при различных величинах измеряемой плотности в случае компенсации поглощения р-ра, дифференциальных измерений и применения нейтр. фильтров. Обсуждены спектральные характеристики используемых источников света и фотоэлементов. Приведены кривые поглощения различных фильтров в области 400—700 *мμ*. Даны рецепты р-ров для градуировки прибора. Приведены кривые поглощения окрашенных р-ров элементов, встречающихся в лабор. абсорбциометрич. анализах железа и стали (комплекс диэтилдитиокарбомата Cu, диметилглиоксима Ni и Cu, $Mg(MnO_4)_2$; комплекс тиоцианата Mo, W, дитиола W, дифенилкарбацида Cr, дихромата Cr, пертитаната Ti). Каждая кривая поглощения сопровождается подробным описанием способа приготовления исследуемого р-ра. В. Лыгин

54853. «EEL»-абсорбциометр.— (The «EEL» absorptiometer.—), Chem. Prod., 1956, 19, № 8, 330—331 (англ.)

Описана конструкция портативного фотоэлектрич. колориметра для колич. анализа окрашенных р-ров. В. Лыгин

54854. Систематический подход к повышению чувствительности непрерывного инфракрасного анализатора. Бейкер (Systematic approaches to continuous infrared analyzer sensitization. Baker W. J.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 9, 1391—1396 (англ.)

Излагаются теоретич. основания для создания прибора, предназначенного для непрерывного анализа газовых смесей. В. Коробков

54855. Прибор для измерения концентрации жидкостей — титролог. Исибаси, Фудзинага (流體濃度計 (Titrilog) について. 石橋雅義, 藤永太一郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 4, 6—7 (японск.)

54856. Прибор для количественного определения паров эфира в воздухе. Середницкий А. М., Новый хирург. архив, 1957, № 1, 84—86

Описан прибор для газометрич. определения паров эфира в воздухе путем их поглощения 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4. Прибор предназначен для дозирования наркоза. В. Анохин

54857. Непрерывно действующий прибор для экстракции эфиром. Дженсен, Бейн (A continuous ether extractor. Jensen K. J., Bane R. W.), Analyst, 1957, 82, № 970, 67—70 (англ.)

Описан прибор, пригодный для работ с радиоактивными в-вами, в частности для экстрагирования U из азотнокислого р-ра, который вводится в экстрактор непрерывно. Экстрактор соединен с пробиркой для отбора проб и далее с контейнером для активных остатков и с вакуум-насосом. Прибор пригоден также для выделения U из смесей с Ag-Ca-Mg и редкими землями. Б. Анваер

54858. Аппарат для определения водорода в стали. Бьеркеруд (Apparatur för bestämning av väte i stål. Bjerkerud Lars), Jernkontorets ann., 1957, 141, № 2, 90—94 (шведск.; рез. англ.)

54859. Употребление «мокрого» газометра для отбора проб из газового потока при пониженном давлении. Хорспул, Литлджон (Use of a wet gas meter in a sampling line operating under reduced pressure. Horspool J. M., Littlejohn R. F.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 915—916 (англ.)

Предложена простая конструкция прибора для отбора проб SO_2 или SO_3 в токе газа, проходящего через поглощающую систему. Точность определения объема 0,1 *л* при скорости потока 0,5 *л/мин* и 0,2 *л* при скорости 2,3 *л/мин*. Л. Васильев

54860. Автоматический прибор для дистилляции фторидов. Эстилл, Мозьер (Automatic apparatus for fluoride distillation. Estill Wesley B., Mosier Loren C.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 10, 1669 (англ.)

Действие прибора основано на употреблении стеклянного термостата с впускным клапаном, открывающимся при заданной т-ре дистилляции и пропускающем пары в-ва через хлорную к-ту. Л. Васильев

54861. Устройство для точной регулировки течения воздуха или других газов при малых скоростях течения. Мак-Кинни (Control device for precisely regulating flow of air or other gas at low rates. McKinney W. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 318 (англ.)

54862. Градуировка ареометров, употребляемых в спиртометрии. Спапен (De noodzakelijke eenmaking inzake graduering van Areometers, gebruikt in de Alkoholmetrie. Spaepen J.), Fermentatio, 1955, № 6, 279—299 (флам.)

Подробно рассмотрены источники ошибок при определении ареометрами содержания этилового спирта в водн. р-рах. После обзора различных способов градуировки, принятых отдельными странами, рекомендуется, как наиболее точная, калибровка ареометров в весовых долях *г/мл* по Осборну и Фросту (приведена таблица). В. Дианов-Клоков

54863. Измерения микровлажности. Сиба (微細濕度測定. 芝龜吉), 科學, Кагаку, 1956, 26, № 8, 415—416 (японск.)

54864. Емкостно-омический гигрометр. Мак-Дауелл, Каттинг, Джейсон, Вуд (A capacitance-resistance hygrometer. MacDowall J., Cutting C. L., Jason A. C., Wood J. L.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 7, 284—285 (англ.)

Полемика о теории гигрометра Торри (РЖХим, 1956, 47482). Обсуждается вопрос о применении катодного осциллографа и о наличии аномалий на осциллограммах при постоянной влажности, объясняемых поляризационными токами. Б. Анваер

54865. Приспособление к электронному реле времени (таймеру) для управления работой систем с возрастом конденсата. Кусама (精密分溜装置の還流比調節用タイマーの試作. 日馬明雄), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 5, 2—4 (японск.)

54866. Автоматическое регулирование фильтрации под вакуумом. Хэ Юнь-шэн (自動調節減壓過濾法. 何運生), 中級醫刊, Чжунцзи икань, 1956, № 1, 40—41 (кит.)

54867. Быстрое определение плотности полумикроколичеств веществ с аналитической точностью. **Цукригель** (Schnelldichtenprüfer mit analytischer Genauigkeit bis Halbmikrobereich. Zukriegel D. H.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, **11**, № 11, 647—649 (нем.)

Предложен простой прибор для быстрого определения плотности жидких и твердых в-в, действующий на принципе гидростатического взвешивания.
А. Лошманов

54868. Полутвердый фильтр из сульфата никеля. **Стрейт, Гойан, Камлер** (Semisolid nickel sulfate filter. Strait Louis A., Goyan Frank M., Kumler W. D.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 12, 1038—1042 (англ.)

Описанный фильтр выдерживает охлаждение до т-ры твердой CO_2 и нагревание до 70° в течение нескольких часов без изменения пропускания. Пропускание фильтра в области 2800—2900 A между пирексовыми окошками 60—74% и 69—79% между кварцевыми окошками. После трех лет работы наблюдается возрастание поглощения фильтра в области 2850 A. В. Лыгин

54869. Измерение очень малых расходов. **Бецкои** (Igen kis áramló mennyiségek mérése. Beczkóy József), Mérés és automatika, 1956, **4**, № 5, 154—155 (венг.)

Описан прибор для измерения очень малых расходов жидкостей. Определение расхода основано на измерении ртутным дифманометром разности давлений с двух сторон пористой фарфоровой пластинки, через которую проходит жидкость. Течение жидкости через пластинку носит ламинарный характер и подчиняется закону Гагена — Пуазейля.
И. Амбруш

54870. Прибор для анаэробного наполнения ампул. **Биддулф, Плеш** (Apparatus for the anaerobic filling of phials. Biddulph R. H., Plesch P. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 25, 567 (англ.)

Разработан прибор для введения определенного объема р-ра в ампулы, позволяющий работать под вакуумом и с р-рителями, чувствительными к влаге или воздействующими на смазку.
Б. Анваер

54871. Новая модель штатива: настенный «трехмерный» штатив. **Жирар** (Nouveau modèle de support: Le support mural «3 dimensions». Girard Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1829 (франц.)

Штатив представляет собой вертикально расположенную раму, одна из сторон которой закреплена на стене. Рама может вращаться в горизонтальной плоскости и перемещаться по вертикали. Лабор. оборудование и посуда крепятся к раме с помощью обычных зажимов и муфт.
Б. Анваер

54872. Удаление остаточных пленок полимера из лабораторной посуды. **Керн** (Removal of polymeric deposits from laboratory glassware. Kern R. J.), Chemist Analyst, 1956, **45**, № 3, 83—84 (англ.)

Рекомендуется применять р-р из 5 ч. 49%-ной плавиковой к-ты и 95 ч. воды. Пленка полимера полностью удаляется за 1—2 мин.
Н. Москвитин

54873. Новый универсальный лабораторный аппарат. **Ланг** (Ein neues Laboratoriums-Mehrzweckgerät. Lang W.), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 3, 79—80 (нем.)

Описан стеклянный аппарат, позволяющий проводить отбор фракций при вакуумной дистилляции или вакуумной ректификации, не прерывая процесса. Аппарат имеет холодильник и нагревательную рубашку, которая позволяет отбирать высококипящие фракции.
А. Лошманов

54874. Лабораторные моторы из стекла. **Хельмрих** (Labormotoren aus Glasbauelementen. Helmrich H. P.), Chem. Labor und Betrieb, 1957, **8**, № 2, 64—69 (нем.)

Описаны лабор. стеклянные моторы с приводом от воздушной или водяной турбинки. А. Лошманов

54875 П. Установка для безэлектродного измерения проводимости жидкостей. **Шаламон** (Zariadenie pre bezelektrodové meranie vodivosti kvapalín. Šalamon Miroslav), Чехосл. пат. 85558, 1.02.56

Электролит поступает в стеклянную спираль, в которой индуцируется электрич. напряжение от трансформатора. Возникающий в электролите ток измеряют при помощи измерительного трансформатора, вторичная обмотка которого соединена с амперметром. Отклонения амперметра прямо пропорциональны проводимости. Описывается установка, компенсирующая колебания первичного напряжения. Проведены расчеты компенсации влияния т-ры.
Н. Туркевич

54876 П. Реактор для окисления озоном. **Кэрд** (Ozone oxidation reactor. Caird David W.) [General Electric Co.]. Пат. США 2732340, 24.01.56

Аппарат состоит из двух концентрически расположенных сосудов: внутреннего, в который наливается электролит и вводится латунный электрод для получения тихого разряда, и наружного, с выступами для увеличения поверхности. Наружный сосуд помещен в водяную рубашку и снизу соединяется с приемником для жидких продуктов р-ции. Воздух входит в пространство между стенками сосудов снизу, органич. в-во подается сверху, а через трубку наверху выводятся CO и CO_2, образующиеся при окислении.
Б. Анваер

54877 П. Метод и аппарат для экстракции растворимого компонента из различных материалов. **Клинге** (Method and apparatus for extracting a soluble component from materials. Klinge Erwin). Пат. США 2732415, 24.01.56

Для экстракции органич. в-в, неустойчивых к нагреванию, применяется сосуд (С) с коаксиально расположенным цилиндрич. ситом или фильтром; обрабатываемый материал заключен в промежутке между фильтром и стенками С. Р-ритель, заливаемый в С, после некоторого периода экстракции перекачивается под действием вакуума в С для испарения, помещенный выше 1-го С. Пары р-рителя попадают в холодильник и р-ритель сливается оттуда в 1-й С. Экстрагируемое в-во собирается в испарителе.
Б. Анваер

См. также: Эталон Фабри — Перо 53640. Оборудование для рентгенографии 53727. Клей для склеивания оптических деталей 55980. Изготовление зеркального слоя 56559. Мост для измер. электропроводности электролитов 54025. Моделирование электрич. полей в электролитич. ваннах 54034. Приборы для биохимич. исследований 17369—17372Бх.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

54878. **Роль химии в мировом хозяйстве. Беккер, Файнер** (Chemizacja gospodarki światowej. Bäcker Marek, Fajner Tadeusz), Przegl. techn., 1956, **77**, № 6, 224—229 (польск.)

Обзор. Развитие мировой хим. пром-сти. Перечислены достижения польской хим. пром-сти в области переработки нефти и каменного угля, металлургии, новых синтетич. органич. продуктов, защитных покрытий и искусств. волокна. Приведены перспективы дальнейшего развития хим. пром-сти в 5-летнем плане. С. Яворовская

54879. **Дискуссия о техническом прогрессе [в химической промышленности].**— (Dyskutujemy o postepie technicznym.—), Przem. chem., 1956, **12**, № 2, 61—66 (польск.)

Материалы совещания, состоявшегося в ноябре 1955 г., о пятилетнем плане развития предприятий «Рокита» (пром-сть органич. химии). С. Яворовская

54880. **Промышленное применение пен. Пилпел** (Some industrial applications of foam. Pilpel N.), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 10, 349—352 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. Я. Зельцер

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

54881. **Уран из отходов золотообрабатывающей промышленности. Халл, Пинкни** (Uranium from gold wastes. Staff — industry collaborative report. Hull William Q., Pinkney Ewen T.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 1, 1—10 (англ.)

При комплексном использовании южноафриканских Au- и U-содержащих руд исходным сырьем для извлечения U служат оборотные шламы, конечный концентрат после флотации пирита и отходы золотопромышленного произ-ва. Эти материалы смешивают, и полученную пульпу фильтруют для отделения U-содержащего кека от р-ра, загрязненного известью, цианистыми и сернистыми соединениями. Репульпированный кек выщелачивают H_2SO_4 с окисляющим агентом (MnO_2), который вводят после выделения газов (H_2, H_2S), образующихся при растворении Fe и FeS_2. В пульпу добавляют животный клей и отфильтровывают невыщелоченный материал. Кек вновь репульпируют и вторично фильтруют. Богатый пиритом кек после последней фильтрации идет на флотационное обогащение и затем используется для получения H_2SO_4. Из осветленного р-ра U выделяют на ионообменных смолах, десорбируют р-ром HNO_3 и NH_4NO_3 и с помощью NH_4OH осаждают в виде $(NH_4)_2U_2O_7 \cdot 3H_2O$. Перед осаждением U р-р очищают от небольших кол-в Fe путем частичной нейтр-ции известью. Диуранат прессуют в брикеты, сушат и прокаливают до U_3O_8. Регенерация Mn производится из кислого р-ра после ионообменного выделения U. Вначале известковой суспензией осаждают гидроокиси Fe, Al и Si, а затем $Mn(OH)_2$. Последний переводят в Mn_2O_3 и далее превращают в MnO_2. Рассмотрены технико-экономич. факторы проблемы извлечения U из бедных (0,006—0,2% U_3O_8) уитвотерсандских (Южная Африка) золотоносных руд. Библ. 9 назв. Л. Херсонская

54882. **Обогащение бедных пегматитовых урановых руд. Ван-Клив** (Beneficiation of low — grade pegmatitic uranium ores. Van Cleave A. B.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1956, **49**, № 536, 827—834 (англ.)

Из бедных (<0,1% U_3O_8) саскачиванских пегматитовых руд (Р) U эффективно выщелачивается смесью H_2SO_4 и HNO_3 без окислительного агента. Продолжительность выщелачивания размолотой Р составляет 48—72 час. при расходе конц. H_2SO_4 16—25 *кг/т*. Получаемый при выщелачивании р-р не содержит примесей, мешающих процессу ионообменного концентрирования U, что объясняется составом Р. Проведено детальное исследование возможности обогащения указанных Р методом флотации (гравитационное обогащение не дало хороших результатов). Найдена оптимальная комбинация флотоагентов: диспергент — гексаметафосфат Na в кол-ве 0,14 *кг/т* Р, коллектор — миристат или пальмитат Na и пенообразователь — олеиновая к-та. Кол-во последней зависит от длины цепи молекулы коллектора. При 75—85%-ном извлечении U_3O_8 в форме уранинита коэф. обогащения составляет 3,8—5,1. Получаемый концентрат содержит 0,54% U_3O_8. Л. Херсонская

54883. **Производство U_3O_8 на новом заводе компании Rare Metals Corp. of America в пустыне Аризоны. Аргалл** (How Rare Metals'new mill recovers U_3O_8 from Arizona's painted desert. Argall George O., Jr), Mining World, 1956, 18, № 10, 68—73 (англ.)

З-д производительностью 260 *т* руды в сутки работает по общепринятой схеме (H_2SO_4 — выщелачивание руды, ионообменное концентрирование UO_2SO_4 из пульпы на пермутите SK). Отличительной особенностью з-да является широкое применение пластмассовых трубопроводов, общая длина которых составляет ~2000 *м*. Детально описано все оборудование, в частности батарея корзин оригинальной конструкции для ионного обмена в пульпе. Почти все емкости выполнены из дерева. Л. Херсонская

54884. **Завод в Моабе начинает производство кека U_3O_8. Идзо, Пейтер, Хелминский** (Moab mill starts making U_3O_8 cake. Izzo Theodore, Painter Lew, Chelminski Roman), Engng and Mining J., 1957, **158**, № 1, 90—98 (а гл.)

Новый з-д будет работать по схеме, включающей: H_2SO_4-выщелачивание измельченной, классифицированной и репульпированной руды; классификационное отделение песка (фракции +325 меш); адсорбцию U на смолах непосредственно из пульпы; десорбцию HNO_3 (к-той) и осаждение гидроокиси аммиаком. Проектируемая производительность составляет 1500 *т* руды в сутки. Предполагаемое извлечение U_3O_8 из руды (содержащей 0,3—0,4% U_3O_8) 90% с получением ~70%-ного концентрата. Приводится аппаратурная схема и детально описывается технология и оборудование. Л. Херсонская

54885. **Экстракция растворителями. Часть 1. Крабтри, Льюис** (Solvent extraction. Part I. Crabtree E. H., Lewis C. J.), Mining Congr. J., 1956, **42**, № 12, 54—57 (англ.)

При рассмотрении метода селективной экстракции (СЭ) показана тесная связь между этим методом и ионообменным процессом (П). Сопоставлены общие закономерности этих П без учета характерных особенностей,

связанных с природой р-рителя, носителя или условиями П. Указана преждевременность сравнения на данном этапе технич. преимуществ и недостатков одного метода перед другим. Хотя подавляющее большинство урановых з-дов работает или проектируется с применением ионообменных смол, лабор. исследования в области СЭ развиваются значительно быстрее, чем исследования по старому методу. Многообещающей является возможность применения СЭ для извлечения U непосредственно из р-ров после выщелачивания, а также в области произ-ва других металлов.

Л. Херсонская

54886. **Новое в технике ядерных реакторов. Флейшман** (Neues zur Kernreaktor-Technik. Fleischmann R.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 4, 117—123 (нем.)

Обзор. Описаны различные типы энергетич. реакторов (Р): Р, установленные в Колдер-Холл, советский Р, охлаждаемый водой под давлением; американские Р — «водяной котел», гомог. жидкостной Р, Р, охлаждаемый Na, и Р — размножитель на быстрых нейтронах. Рассматриваются конструкционные и технологич. материалы, применяющиеся в Р, способы отвода тепла и замедления нейтронов, а также особенности Р на быстрых нейтронах. Обсуждаются 3 новых перспективных типа Р. 1. Р с жидкометаллич. горючим на тепловых нейтронах. Горючим служит Th, для первоначального заполнения — U^{233} или U^{235}. Применяется 0,06—0,1%-ный р-р U^{233} или U^{235} в расплавленном Bi, теплоносителем является металлич. Na. Продукты деления (редкие земли) могут непрерывно выделяться из р-ра путем ионного обмена с расплавленными хлоридами K или Li, а газообразные в-ва — при продувании инертного газа. Снаружи вокруг активной зоны располагается размножающая оболочка, состоящая из Th_3Bi_5, распределенного в жидком Bi. Этот Bi поступает на циркуляцию и из него выделяются образующиеся Pa^{233} и U^{233}. Непрерывное отделение Pa и U возможно с помощью газообразного F ($+N_2$) в виде UF_6 и PaF_5. Такой Р обеспечивает фактор размножения по U^{233}, равный 1,05. При 1% избыточной реактивности т-ра в Р возрастает лишь на 55°. Р обладает весьма значительным отрицательным температурным коэф., он может быть выполнен на мощность 210 000 *квт*. 2. Циркуляционный Р с карбидом U на медленных нейтронах. Горючим служит обогащенный UC_2 (с 10% U^{235}) в смеси с графитом. Эти керамич. материалы выдерживают высокие т-ры и исключают коррозию. Замедлитель — стержни из Mo, B или B_4C; автоклав заполняется He под давл. 15 *ат*, тепло передается в газовый цикл. Р работает со сравнительно небольшими кол-вами U и эффективен даже при мощности 10 000 *квт*. 3. Проектируемый Р с кипящим слоем. Во внутренней полости трубы из BeO с помощью инертного газа создается кипящий слой U-порошка. Развивающаяся высокая т-ра обеспечивает хороший к. п. д.

Л. Херсонская

54887 П. **Метод получения окиси дейтерия. Юри** (Process for the production of deuterium oxide. Urey Harold C.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2741543, 10.04.56

Метод основан на хим. обмене изотопов водорода между водой и соединениями, содержащими связь H — S. Установка для обогащения D представляет противоточную систему, каждая ступень которой включает две колонны — с высокой и низкой т-рами. В колоннах сверху вниз течет вода, а снизу вверх пропускается H_2S или меркаптан. Последний обогащается D при более высокой т-ре и отдает D воде при более низкой т-ре. Обогащенная D вода отводится из ступени между колоннами (где имеет место наивысшая конц-ия D) и поступает на следующую ступень. Применение жидких меркаптанов (изопропил-, *н*-пропил-, бутил-, тиофенол- и бензилмеркаптан) имеет преимущество бо́льшей компактности аппаратуры и меньшей коррозии последней. Для обмена между жидкими фазами необходим катализатор — щелочь (NaOH) 0,01—0,5 *М* или насыщ. р-р $Ca(OH)_2$ (более слабый катализатор). Коэф. $\alpha = (D/H)_{водн}$: $(D/H)_{меркаптан}$, для изопропилмеркаптана имеет значения: при 0° 2,19; 27° 2,02; 60° 1,82 и 95° 1,77. Приведена схема каскадной установки.

В. Левин

См. также: Определение изотопного состава, обогащенного U 54702. Электролитич. очистка U 55049

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

54888. **Опыт непрерывного плавления серы. Прокопенко Н. А.**, Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 125—129

Приведены результаты работы и испытаний непрерывно действующего плавильника S производительностью до 1,5 *т/час*. Полученная при регенерации мышьяково-содового р-ра серная паста (34—43% S) после вакуумфильтра добавлением воды или рабочего р-ра и р-ра соды превращается в пульпу, содержащую 78—86% воды. Пульпа направляется поршневым насосом в плавильник (П) — горизонтальный цилиндр с паровой рубашкой, в переднюю часть которого подается острый пар для нагрева пульпы до 135—140°; давление в П$\sim$3,5 *ат*. К другому концу П приварены вертикальные цилиндры: верхний — отстойник конденсата, нижний с паровой рубашкой — отстойник плавленой S, из которого S выдавливается в бак, а затем разливается в формы. Из верхнего отстойника р-р через сборник-ловушку возвращается в цикл. Предварительные опыты показали возможность плавления серной пены (10% S) без фильтрования; отстоявшуюся пену (25—28% S) подогревают острым паром при интенсивном перемешивании и получают пульпу, которую подают насосом и т. д.

Г. Рабинович

54889. **Обработка хвостовых газов сернокислого завода. Джэксон, Солбетт** (Sulphuric acid plant: tail gas treatment. Jackson A., Solbett John M.), Chemistry and Industry, 1955, № 42, 1304—1311 (англ.)

SO_2 и туман H_2SO_4 из хвостовых газов з-дов контактной H_2SO_4 улавливают в Англии: 1) промывкой газов водой без использования SO_2 (кислые воды сбрасываются) и с рекуперацией SO_2 (вода, выходящая из скрубберов, используется для охлаждения обжиговых газов); 2) промывкой р-ром NH_3 с последующей переработкой р-ра сульфита-бисульфита NH_4 действием H_2SO_4 в $(NH_4)_2SO_4$ и SO_2. Приведены различные варианты, схемы и показатели работы при 2-м способе, который не только решает вопрос санитарной очистки газа, но и может быть экономически рентабельным при большой производительности з-да или при переработке на центральной установке р-ров $(NH_4)_2SO_4$ с нескольких соседних з-дов. Адсорбция SO_2 р-ром основного Al-сульфата или р-ром ароматич. аминов (сульфидиновый способ), применяемая для обработки обжиговых газов, неэкономична, так как в 1-м случае образуется SO_4, а во 2-м значительное давление паров адсорбента вызывает потери ценного продукта. Улавливание SO_2 р-ром соды ограничено возможностью сбыта сульфита или бисульфита Na или их произ-

водных. Улавливание тумана H_2SO_4 происходит частично в NH_3-скруббере и дополнительно в различных скрубберах (напр., Вентури) или в электрофильтрах. При сжигании S, содержащей примесь битума, последний разлагается с образованием водяного пара, вызывающего образование тумана H_2SO_4, плохо адсорбируемого конц. H_2SO_4; для предупреждения этого расплавленную S очищают фильтрованием. Библ. 25 назв. Г. Рабинович

54890. **Кинетика реакции между SO_2 и окислами азота в серной кислоте. Кузьминых И. Н., Резницкая В. Н.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 22, 217—223

Измерена скорость гомог. р-ции $SO_2 + N_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + (n-1)H_2O + 2NO$ в жидкой фазе (башенной H_2SO_4) в зависимости от т-ры (в пределах 43—105°), конц-ии H_2SO_4 (75,3—83,9%), конц-ии N_2O_3 (0,15—0,5%), различных соотношений конц-ий $SO_2 : N_2O_3$ в жидкой фазе и различной скорости перемешивания (0—180 об/мин). Кинетика р-ции укладывается в ур-ние бимолекулярной р-ции $-d[N_2O_3]/dt = K[N_2O_3]\cdot[SO_2]$, где K — константа скорости р-ции, зависящая от т-ры и конц-ии H_2SO_4; $[N_2O_3]$ — общая нитрозность к-ты без учета образования нитрозилсерной к-ты в *г моль/л*; $[SO_2]$ — конц-ия SO_2 в жидкой фазе в *г моль/л*. Приведены экспериментально определенные значения K. Повышение конц-ии к-ты с 75 до 80% вызывает замедление р-ции в ~2 раза; при дальнейшем повышении конц-ии р-ция замедляется еще сильнее, а при 84% — практически не протекает; резкое замедление р-ции происходит в интервале 79,6—81%, H_2SO_4. Зависимость K от т-ры в координатах $\lg K - 1/T$ выражается прямыми линиями, имеющими при различных конц-иях к-ты различный наклон к оси т-р; повышение конц-ии к-ты вызывает некоторое уменьшение энергии активации р-ции, а также уменьшение температурного коэф. Степень перемешивания не имеет решающего значения, но небольшое перемешивание способствует переходу NO из жидкой фазы в газовую. Приведены результаты расчета времени, необходимого для денитрации к-ты, содержащей 76% H_2SO_4 и 0,3% N_2O_3, при 100° и стехиометрич. расходе восстановителя; (5 мин. при остаточной конц-ии N_2O_3 в к-те 0,03%). Для башенной системы производительностью 10 *т/час* H_2SO_4 необходим денитратор объемом 0,67 $м^3$. Приведена схема денитратора, состоящего из двух коротких труб, соединенных внизу; горячая к-та из 1-й башни поступает вверх 1-го колена и движется вниз; в середине колена вводится дозированное стехиометрич. кол-во р-ра бисульфита; для перемешивания и предотвращения потери SO_2 в 1-м колене имеются ситчатые тарелки. Денитрация завершается во 2-м колене, откуда (сверху) выходит к-та. Г. Рабинович

54891. **О производстве серной кислоты с применением огаркового катализатора во взвешенном слое. Мухленов И. П., Верещагин Ф. П.**, Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 76—85

Рассчитано (по литературным данным) произ-во H_2SO_4 комбинированным контактно-нитрозным способом по схеме: флотационный колчедан сжигается в печах пылевидного обжига; газ, содержащий 9,5% SO_2 и 0,5% SO_3, проходит котел-утилизатор, а затем (без очистки) вместе с частью огарка (или всем огарком) последовательно 2 однослойных контактных аппарата (КА) или 1 двухслойный КА с псевдоожиженным слоем огаркового катализатора с промежуточным охлаждением газа добавлением холодного воздуха (или газа после абсорбции SO_3); далее газ, содержащий $SO_2 + SO_3$ (8,5%), проходит циклон, электрофильтр и полностью или частично холодильник и моногидратный абсорбер, затем поступает в башенную систему. Абсорбцию SO_3 целесообразно проводить горячей H_2SO_4 (без холодильника). Рассчитана также схема, в которой лишь часть газа проходит КА. Приведены схемы 2-х КА. Указаны преимущества комбинированного способа произ-ва H_2SO_4. Библ. 9 назв. Г. Рабинович

54892 П. **Способ уменьшения величины частиц элементарной серы, полученной окислением сероводорода, извлеченного из газа при мокрой очистке. Карл** (Verfahren zur Herabsetzung der Korngröße von bei der nassen Gasreinigung durch Oxydation des aus dem Gas abgetrennten Schwefelwasserstoffes gewonnenem, elementarem Schwefel. Karl Alfred [Heinrich Koppers G. m. b. H]. Пат. ФРГ 943352, 17.05.56

S, полученную при мокрой очистке газа в виде содержащей воду текучей пульпы или в виде суспензии в воде, обрабатывают >30 мин. (лучше >1 часа) под вакуумом ⩽6 *мм* рт. ст. абс. (⩽5 *мм*) без подвода тепла, поддерживая текучее состояние S. Можно также высушить S, а затем перевести ее суспензию и обработать, как указано выше. Г. Рабинович

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

54893. **Азотная промышленность Турции. Долгун** (Türkiye'de azot endüstrisi. Dolgun Sabahattin), Demir ve çelik, 1956, 5, № 10, 217—219 (турец.)

54894. **Окисление окиси азота в жидкой фазе (к вопросу о теории нитрозного метода производства серной кислоты). Фарфель Э. А., Запеченко В. П.**, Тр. Студ. науч. о-ва. Харьковск. политехн. ин-т, 1956, 1, № 1, 57—60

Опыты по окислению NO, растворенного в нитрозе, O_2 воздуха при 17 и 40—50° показали, что эта р-ция является бимолекулярной и протекает с большой скоростью. Константа скорости р-ции в жидкой фазе увеличивается с повышением т-ры, а константа скорости р-ции окисления в газовой фазе уменьшается с повышением т-ры. Окисление NO в производственных условиях при 100° почти полностью идет в жидкой фазе. Г. Рабинович

54895 П. **Циклический процесс выделения и регенерации аммиака и хлористого водорода из хлористого аммония. Халлер** (Procédé cyclique de séparation et de récupération d'ammoniac et d'acide chlorhydrique à partir du chlorure d'ammonium. Haller John Fessler) [Mathieson Chemical Corp.]. Франц. пат., 1107573, 3.01.56 (франц.)

0,15—0,5 (0,3—0,35) моля NH_4Cl смешивают с расплавом 1 моля $NaHSO_4$ и подвергают смесь циркуляции (с помощью инертного органич. теплоносителя, напр. трихлорбензола, нагреваемого в особом котле с пароперегревателем) через 1-ю колонну для отгонки HCl при 220—270° и через 2-ю колонну для отгонки NH_3 при 330—380°. Затем к расплаву, содержащему бисульфат и немного NH_4Cl, добавляют 0,1—10% (1,5—3%) H_3PO_4, NH_4-фосфата или другого растворимого фосфата для осаждения примесей Fe и других металлов, переходящих в расплав вследствие коррозии аппаратуры, футеровки и насадки из колец Рашига. Осадок Fe-фосфатов и т. п. отделяют фильтрованием или декантацией, а расплав возвращают в цикл. Из паров, выходящих из 1-й колонны, извлекают HCl, а из паров, выходящих из 2-й колонны,— NH_3. Приведена схема процесса. Г. Рабинович

ЭЛЕМЕНТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

54896. Стабилизация гипохлорита натрия. Наков (Стабилизиране на натриевия хипохлорит. Наков Л.), Лека промишленост, 1956, 5, № 1, 42 (болг.)

Изучено влияние солнечного света и тепла на скорость разложения р-ров $NaOCl$, содержащих 96 *г/л* активного Cl. Предложены 3 р-ра $NaOCl$ (активного Cl 95÷100 *г/л*) содержащие (для уменьшения разложения от воздействия тепла) свободную $NaOH$ (16÷÷100 *г/л*). В. Матвеев

54897. Метод зонного плавления при получении чистого германия и кремния. Гёруп (Zonesmeltning. Med saerligt henblik på germanium og silicium. Gjørup H. L.), Ingeniøren, 1956, 65, № 44, 882—885 (датск.)

Обзор работ по методу зонного плавления для получения Ge и Si чистоты, пригодной для полупроводников. Библ. 18 назв. К. Герцфельд

54898. Выщелачивание хромита серной кислотой. Накадзава (クロマイトの硫酸浸出について．中澤元一），日本鑛業會誌, Нихон когё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, 72, № 814, 207—212 (японск.; рез. англ.)

Исследована р-ция выщелачивания хромита H_2SO_4 в присутствии окислителя $K_2Cr_2O_7$. Установлено, что существенным фактором для растворения хромита в H_2SO_4 является окисление Fe (II) в Fe (III); экстракция Cr зависит от соотношения между FeO, содержащейся в руде, и FeO, вычисленной теоретически по содержанию Cr_2O_3 в руде. Это соотношение равно 90% для высокосортной руды (Cr_2O_3 43,95%, FeO 18,7%) и 66% для низкосортной (Cr_2O_3 37,41%, FeO 11,66%). Экстракция Cr из руд составляла соответственно 94,5 и 46,1%. Скорость выщелачивания $Cr\,y = \alpha\sqrt{\theta} - \beta\theta$, где, θ — продолжительность выщелачивания, α и β — константы. Скорость процесса определяется диффузией в частицах хромита. Библ. 23 назв. Г. Рабинович

54899 П. Метод производства перекиси водорода. Кори, Гаррис (Process for the production of hydrogen peroxide. Corey Albert E., Harris Robert L.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2739042, 20.03.56

Непрерывный метод получения H_2O_2 состоит из двух стадий. В 1-й стадии ксилен, метилциклогексанол и 2-этилантрахинон (I) смешиваются в отношении 50 : 50 : 10. Этот р-р обрабатывается H_2 при 20—50° (25—30°) в присутствии суспензированного в р-ре катализатора (К) (Ni, Pd, Fe и Ag на носителях); происходит гидрирование I с образованием 2-этилантрагидрохинона (II). Продолжительность р-ции 0,5 час., выход 70—90%. Вследствие экзотермичности р-ции т-ра повышается на 5—10°. Во 2-й стадии К отделяют центрифугированием, через р-р барботируют O_2 или воздух при 30—35°, при этом II окисляется в I с выделением H_2O_2; последнюю экстрагируют водой с образованием 15—20%-ного р-ра H_2O_2. I возвращают на 1-ю стадию, предварительно удаляя следы H_2O_2 разложением ее на Ag-Ni-катализаторе. Побочным процессом при гидрировании I является образование 0,5% (от общего кол-ва I) тетрагидроантрахинона (III). III конвертируется в I нагреванием его при т-ре >150° в присутствии К — Pd или Pt. При непрерывном процессе такой обработке подвергается 20% рабочего р-ра. Рабочий р-р содержит ~10% хинонов и 90% р-рителя. Приведена технологич. схема. Л. Михайловский

54900 П. Процесс отделения тетрабората натрия из жидкостей, содержащих как тетраборат натрия, так и хлористый калий. Сур (Process for the separation of sodium tetraborate from liquors containing both sodium tetraborate and potassium chloride. Suhr Henry B.) [American Potash & Chemical Corp.]. Пат. США 2738254, 13.03.56

Для выделения $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ из рассола оз. Серлз Лейк (Калифорния) состава (в %): KCl 5,00, Na_2CO_3 4,86, NaCl 16,08, $Na_2B_4O_7$ 1,60, Na_2SO_4 6,85, Na_2S 0,08, H_2O 65,53 насыщ. рассол при 38—39° пропускают через зону кристаллизации, содержащую мелкие кристаллы $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ (≥10%). Процесс может быть цикличным. Приведена технологич. схема. Л. Михайловский

54901 П. Способ переработки глауберовой соли. Цирен (Verfahren zur Aufarbeitung von Glaubersalz. Zieren Alfons) [Chemiebau Dr. A. Zieren G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 919105, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8000 (нем.)].

Na_2S, полученный при восстановлении Na_2SO_4, обрабатывают CO_2 и водяным паром в полочной 2-ступенчатой печи, причем образуются Na_2CO_3 и H_2S. При сухой карбонизации к сырому Na_2S добавляют карбонизированный материал (ретур) и в 1-й зоне печи массу пропускают прямотоком с газом. На этом участке применяют только охлажденный рециркулируемый конечный газ; при действии содержащегося в нем H_2S большая часть Na_2S переходит в сульфогидрат; газ подают в кол-ве, необходимом для предупреждения перегрева и отвода теплоты р-ции. Затем продукт р-ции обрабатывают (РЖХим, 1955, 32084) противотоком свежего газа с большим содержанием CO_2, причем из сульфогидрата полностью вытесняется H_2S и образуется карбонат. Для использования тепла основной р-ции происходящей в 1-й зоне печи, воздух, использованный для охлаждения газа и при этом подогретый, применяют для сжигания H_2S. Налипание массы в печи и вызываемые им неполадки произ-ва устраняются. Г. Рабинович

54902 П. Способ обезвоживания и сушки сульфата натрия, содержащего кристаллизационную воду. Баба, Иноуэ (結晶水を有する硫酸塩の脱水乾燥方法．馬場 [illegible]，井上令司）井上工業株式會社, Иноуэ когё кабусики кайся]. Японск. пат. 70, 17.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 15, 10994 (англ.)]

$Na_2SO_4 \cdot xH_2O$ прилипает к нагревательной поверхности при содержании H_2O 30—50%, но не прилипает при содержании H_2O<30%. Расплавленный сульфат, в котором содержание воды доведено до величины <30% при 40—50°, распыляют через сопло в сушилке и отводят сухой порошок с помощью шнека. Г. Рабинович

54903 П. Обработка рассола в солеварнях с добавлением хлористого аммония. Уно (塩安を添加して行ふ苦汁處理法．与野昌平), Японск. пат. 1870, 22.03.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 3, 2240 (англ.)]

Рассол (1000 *л*) после добавления в него 10 *кг* NH_4Cl концентрируют кипячением до достижения т. кип. 124°, охлаждают и отделяют центрифугированием смешанные кристаллы (I) от маточного р-ра (II); получают 210,3 *кг* I и 295 *кг* II, которые содержат соответственно (в %): $MgSO_4$ 22,16 и 2,08; $MgCl_2$ 14,56 и 33,14; KCl 10,98 и 0,18; NaCl 15,12 и 0,38; NH_4Cl 4,32 и 0,25. 200 *кг* I в 57 *л* воды центрифугируют и получают 125 *кг* кристаллов (III) и 131,3 *кг* маточного р-ра (IV). III и IV содержат соответственно (в %): $MgSO_4$ 34,96 и 2,21; $MgCl_2$ 2,88 и 20,52; KCl 16,8 и 1,6; NaCl 19,84 и 5,31; NH_4Cl 2,0 и 5,02. IV обрабатывают 4 *кг* NH_4Cl и возвращают в цикл. Г. Рабинович

54904 П. Способ получения чистого раствора нитрита аммония. Т о к а р ж е в с к и й (Sposob wytwarzania czystego roztworu azotynu amonu. T o k a r z e w s k i L u d o m i r). Польск. пат. 36588, 30.05.55

К р-ру $Ca(NO_2)_2$, полученному при насыщении 10%-ного известкового молока разб. газами, содержащими главным образом N_2O_3, добавляют при перемешивании и охлаждении стехиометрич. кол-во измельченного $(NH_4)_2CO_3$ и отфильтровывают осадок $CaCO_3$. Полученный 20—25%-ный р-р NH_4NO_2, содержащий небольшое кол-во NH_4NO_3, применяют для получения NH_2OH, используемого в произ-ве капролактама. Е. Бруцкус

54905 П. Способ получения больших кристаллов хлористого аммония. М и с у м и, И с и к а в а, Т а н а к а (粗大なる塩安結晶製造法．三角丑造，田中清一) [宇部曹達工業株式會社, Убэ Сода Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6870, 6871, 6872, 23.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3717 (англ.)]

1 *л* насыщ. при 40° р-ра NH_4Cl обрабатывают смесью (в ч.): $(NH_4)_2CO_3$ 20, $NaHCO_3$ 10, глюкозы, лактозы или сахарозы 2 или растворимого крахмала 1, охлаждают со скоростью 10° в час; получают кристаллы NH_4Cl размером в 5,6—6,2 раза больше обычных. Такие же результаты получают (в ч.): а) при замене в предыдущей смеси углевода на Na_3PO_4 или Na_2HPO_4 5; б) при применении смеси $(NH_4)_2CO_3$ 20, $NaHCO_3$ 10, Na_2HPO_4 1 и сахарозы 1. Г. Рабинович

54906 П. Способ получения безводного хлористого магния. М р о в е ц (Sposób otrzymywania bezwodnego chlorku magnezu. M r o w e c S t a n i s ł a w). Польск. пат. 37688, 30.07.55

Плавят измельченный $MgCl_2$, содержащий кристаллизационную воду (или карналит) и обычные добавки, понижающие т-ру плавления. В расплав вводят тонкоизмельченный CaC_2, т-ра при этом должна быть меньше 180°. С. Яворовская

54907 П. Производство карбидов и метилацетилена. Б л а н ч а р д, М а к - К е н н а (Production of carbide product and methylacetylene. B l a n c h a r d E d w a r d R., M c K e n n a F r a n c i s E.) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2729689, 3.01.56

Смесь, содержащую ~20—25% Mg_2C_3 и образующую $CH_3—C{\equiv}CH$ (I) при действии воды, спиртов или р-ров к-т, получают выдерживая при 500—700° (575—600°) в атмосфере He, Ar или в вакууме (без доступа O_2 или N_2) эквимолярную смесь тонкоизмельченных CaC_2 и $MgCl_2$ (хорошо обезвоженного и не содержащего MgOHCl). Процесс протекает по ур-нию: $2CaC_2 + 2MgCl_2 \rightarrow Mg_2C_3 + 2CaCl_2 + C$. Продукт содержит MgO, если в исходном материале была CaO. При 400—600° образуется MgC_2, при 450—700°— Mg_2C_3; обе р-ции экзотермичны и требуют охлаждения, внешнего или током инертного газа (так как при т-ре >700° образуется металлич. Mg). Р-ция проходит между твердыми CaC_2 и $MgCl_2$, поэтому необходимо возможно более тонкое измельчение реагентов и желательно их перемешивание в процессе р-ции, напр. в нагреваемых шаровых мельницах. Смесь технич. CaC_2 (с 13—23% CaO) и $MgCl_2$ (мол. соотношение реагентов 1 : 1), измельченную до 100 меш, выдерживают 3—30 мин. при т-ре немного >600° в неподвижной или вращающейся печи в токе He или Ar. Продукт при гидролизе дает 60—90% I, считая на исходный CaC_2. I содержит также C_2H_2 за счет примеси непрореагировавшего CaC_2 и побочно образовавшегося MgC_2. Часть опытов проведена с брикетированной смесью исходных продуктов (кусочки ~25 × × 19 *мм*). Увеличение длительности нагревания выше 30 мин. снижает выход I. И. Шаларина

54908 П. Способ переработки сырого алюмината кальция для получения окиси алюминия. С е а й (Sätt vid uppslutning av råa kalciumaluminat för framställningav aluminiumoxid. S e a i l l e s J. C.), Шведск. пат. 151735, 4.10.55

Сырье выщелачивают разб. р-ром солей щел. металлов (напр., р-ром Na_2CO_3, конц-ия которого <25 *г/л*), причем кол-во сырого алюмината рассчитывают по конц-ии р-ра соли так, чтобы после того, как прореагирует вся соль щел. металла, р-р содержал бы избыток Al_2O_3 в виде растворимого алюмината Ca. Выщелачивание продолжают до уменьшения перехода в р-р алюмината и появления в нем SiO_2, который может быть осажден вместе с незначительным кол-вом Al_2O_3. К. Герцфельд

54909 П. Метод получения боргидридов щелочных и щелочно-земельных металлов. Ф и ш е р (Process of preparing alkali metal and alkaline earth metal borohydrides. F i s h e r N o r m a n G a i l) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2729540, 3.01.56

Боргидриды металлов I-A и II-A групп периодической системы получают, гидрогенизируя при 100—200 *ати* (давление H_2) и т-ре >200—240° триалкилборилы вместе с гидридами или свободными металлами I-A и II-A групп. Р-цию проводят до тех пор, пока не прекратится поглощение H_2 (~3 моля H_2 на 1 моль триалкилборида), в среде инертного разбавителя (газолин, гексан, бензол, толуол и т. п.); триалкилбориды с радикалом, имеющим <6 атомов C (триметил-, триэтил-, триизопропил- и три-*н*-бутилборгидриды), дают лучшие результаты. Т-ра р-ции не должна превышать т-ры разложения продукта. В. Матвеев

54910 П. Способ концентрации и выделения соединений галлия из подсмольной воды и других продуктов коксования угля (Procédé pour la concentration et l'extraction des composés du gallium a partir de la liqueur aqueur aqueuse et des autres produits de la carbonisation du charbon) [Zaidan-Hojin Sekitan Sego Kenkyujo]. Франц. пат. 1086679, 15.02.55 [Fuel Abstrs, 1956, 20, № 3, 38 (англ.)]

Соединения Ga осаждают совместно с соединениями Ge, понижая pH р-ра до величины <7 применением неорганич. солей или (после окисления), минер. или органич. к-т. При этом получают концентрат Ga, из которого он может быть выделен. Ю. Михайленко

54911 П. Очистка графита. Б р у к с (Graphite purification. B r o o k s L y n n) [United Carbon Products Co., Inc.]. Пат. США 2734800, 14.02.56

Неочищ. графит при 1860° обрабатывают хлорирующим агентом (Cl_2 и полностью хлорированные углеводороды, напр. CCl_4); затем при более высокой т-ре (2100°) его фторируют при помощи F_2, HF и полностью фторированными углеводородами (напр. CF_4 и CCl_2F_2), затем замещают фторирующие газы неактивным газом и постепенно охлаждают. М. Липец

54912 П. Получение безводных галогенидов кремния бора и металлов (Manufacture of anhydrous silicon, boron and metal halides) [Horizons, Inc.]. Англ. пат. 735617, 24.08.55

Для получения безводн. хлоридов, бромидов и йодидов Ti, Se, Ge, Zr, Hf, Th, Al, B, Nb, Ta, Fe, Sn, Mo, W, As, Sb и Ga нагревают до 500° (или выше) безводн. смесь двойного фторида щел. металла и того металла, галогенид которого желают получить, с хлоридом, бромидом или йодидом Mg, Ca или Li. Получаемый галогенид, летучий при т-ре <1200°, возгоняют. В остатке остается фторид Mg, Ca или Li и фторид щел. металла. Для обезвоживания исходных продуктов можно нагревать их до 350° при остаточном давлении 0,2 *мм* рт. ст. Для р-ции берут чистые перекристаллизованные реактивы в стехиометрич. отношении. Остаток после р-ции вновь используют для получения двойных фторидов. При проведении р-ции массу не сплавляют, а нагревают брикетированную смесь. Возможно проведение р-ции в ванне из расплавленного галогенида щел. металла (при низкой конц-ии галогенида одного

из перечисленных металлов) в вакууме, а также в токе инертного газа. И. Слоним

54913 П. Флотационный процесс (Flotation process) [National Lead Co.]. Австрал. пат. 166700, 9.02.56

Для извлечения Ti из ферротитанатных концентратов к ним добавляют коллектор и пенообразователь, состоящий из алкилгексаметафосфата щел. металла, до образования флотационной пульпы, к которой добавляют к-ту (до получения кислой пульпы); затем перемешивают пульпу до образования на поверхности суспензии пены с соединениями Ti, которую отделяют от пустой породы и обезвоживают. Н. Ширяева

54914 П. Метод очистки тугоплавких металлов. Херрес, Кендалл (Process of purifying refractory metals. Herres Schuyler A., Kendall Ernest G.) [Titanium Metals Corp. of America]. Пат. США 2740709, 3.04.56

Предложен способ очистки тугоплавких металлов (ТМ), в частности Ti и Zr, от примесей восстанавливающего металла (ВМ) и его галлоидного соединения, напр. Mg и $MgCl_2$. ТМ после восстановления дробят до крупности <4 мэш и >20 мэш. Измельченный материал без предварительной кислотной обработки (КО) отмывают относительно большим (240 *л/мин м²*) кол-вом воды. Такая обработка слоя ТМ толщиной ~25 *мм* сильными струями воды обеспечивает растворение хлорида ВМ и охлаждение ТМ до т-ры <30°. Затем отмытый от хлоридов металл загружается в р-р к-ты, где он находится несколько часов — до растворения ВМ. Подача материала на КО производится постепенно, чтобы т-ра не поднималась >95°. Кол-во и конц-ия исходного кислого р-ра рассчитываются таким образом, чтобы после КО конц-ия Н-ионов в этом р-ре была ⩾0,1 *г/л*. После КО металл промывают водой и сушат при т-ре <200°. При рассеве исходного материала на фракции —20 и +20 меш первая фракция может быть подвергнута КО без предварительного выщелачивания. Полученный металл пригоден для дуговой плавки. Л. Херсонская

54915 П. Способ получения пятиокиси ванадия, содержащей воду, из растворов пятивалентного ванадия. Мейер, Данн, Уоллес (Sätt att framställa vattenhaltig vanadinpentoxid ur lösningar innehållande femvärt vanadin. Mayer B., Dunn H. E., Wallace A. D.) [Vanadium Corp. of America]. Шведск. пат. 149544. 12.04.55

К р-ру, содержащему 5-валентный V, добавляют H_2SO_4 в кол-ве, достаточном для перевода в сульфаты всех находящихся в р-ре щел. металлов и создания конц-ии избыточной H_2SO_4 (после выпадения V_2O_5) ~0,1—10,0 *г/л*; процесс осаждения протекает в 2 стадии: 1-я — инкубационная, продолжительностью ⩾20 мин. при 21—77°, в которой происходит нейтр-ция и гидролиз соединений V до растворимой гексаванадиевой к-ты, и 2-я, в которой при 77—99° гексаванадиевая к-та дегидратируется и выпадает V_2O_5, содержащая воду. К. Герцфельд

54916 П. Способ приготовления комплексных солей хрома с органическими или минеральными кислотными радикалами (Procédé de préparation de sels chromiques complexes contenant des restes d'acides organiques et minéraux) [Svenska Oljeslageri Aktiebolaget]. Франц. пат. 1108774, 17.01.56

Для приготовления комплексных солей хрома с органич. и минер. кислотными радикалами в стехиометрич. отношении хрома и органич. остатка 1 : 1 или 2 : 1 проводят р-цию между органич. к-той, солью 3-валентного Cr и сильной одноосновной минер. к-той или солью сильного основания и слабой к-ты в среде органич. р-рителя при повышенной т-ре. При этом минер. соль выпадает в осадок; образовавшуюся комплексную соль или отделяют, или используют в виде полученного спирт. р-ра (напр., для пропитки текстиля, бумаги, кожи с целью сообщить им водонепроницаемость). Приводятся рецептуры получения комплексов хрома со стеариновой к-той 1 : 1 и 2 : 1, метакриловой, малеиновой и фталевой к-тами. Л. Михайловский

54917 П. Способ получения чистого жидкого хлора из газообразного хлора, загрязненного другими газами (Verfahren zur Herstellung von reinem Flüssigchlor aus mit andern Gasen verunreinigtem Chlorgas) [Krebs & Co. Soc. An.]. Швейц. пат. 302144, 16.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8000 (нем.)]

Cl_2 вымывают из газовой смеси посредством S_2Cl_2. Полученную SCl_2 с помощью ректификации под давлением снова расщепляют в чистый жидкий Cl_2 и S_2Cl_2. Последнюю снова применяют для вымывания дальнейших кол-в Cl_2. Если происхождение загрязненного Cl_2 (например, водородом) связано с электролизными ячейками, то перед обработкой S_2Cl_2 его следует высушить. Н. Баскина

54918 П. Способ получения металлических порошков из растворов. Папе (Method of producing metal powder from solutions. Papee Henry Michael) [Sherritt Gordon Mines Ltd]. Пат. США 2740708, 3.04.56

Усовершенствован способ осаждения металлич. порошков (Ni, Co и Cu) из р-ров соответствующих солей путем восстановления газами (CO, H_2, CH_4 или их смесью). Перед началом р-ции, протекающей при повышенном давлении и т-ре, в р-ре диспергируется 0,1—0,01 *г/л* в-ва типа высших жирных к-т (пальмитиновой, стеариновой, олеиновой), их солей или в-в, содержащих жирные к-ты и их соли. Наиболее удобными являются соли щел. металлов или NH_4. Эти в-ва, образуя на стенках реакционного сосуда мылообразную пленку, предотвращают выделение на стенках восстанавливаемого металла. Co и Ni выделяются из аммиачного р-ра при оптимальном соотношении — 2 моля NH_4 на 1 моль металла, т-ре 120—205° и избыточном давлении восстанавливающего газа, в частности H_2, 14—35 *кг/см²*. Cu может осаждаться как из аммиачного, так и из кислого р-ра. Л. Херсонская

54919 П. Способ восстановления окислов металлов. Полл, Селлерс (Method of reducing metal oxides. Paull Peter L., Sellers Frederik Burton) [Texaco Development Corp.]. Пат. США, 2740706, 3.04.56

Через слой окиси Fe (I) (богатой железной руды), перемещающийся в шахтной печи (II) сверху вниз, продувается противотоком смесь восстанавливающих газов (ВГ). Эта смесь, состоящая из 2 ч. CO и 1 ч. H_2, вводится при ~980° в нижнюю часть П. Из нижней же части П удаляется восстановленная железная губка (ЖГ). Т-ра в реакционной зоне 750—1100° (в зависимости от вида сырья), что обеспечивает восстановление I без размягчения, оплавления или спекания руды. ВГ получают неполным сжиганием при т-ре >1100° углеродсодержащего (твердого, жидкого или газообразного) топлива в газе, богатом O_2 (до 98%). В случае необходимости ВГ может быть очищен от соединений S, а также от примесей H_2O и CO_2. Очистка от S производится пропусканием при 550—1350° ВГ через ЖГ. Насыщ. S ЖГ может затем загружаться в верхнюю часть П. S, реагируя с вдуваемым в П воздухом, удаляется из реакционной зоны. Из средней части восстанавливаемого слоя отбирается ~70% ВГ, содержащего образовавшиеся в процессе восстановления CO_2 и H_2O (и непрореагировавшие CO и H_2), последнюю удаляют, а ВГ вновь возвращают в генератор. Возвращение ВГ дает возможность регулировать т-ру в генераторе; кроме этого ВГ, служит дополнительным источником CO. Выше точки отбора ВГ, идущего в генератор,

в П вводится воздух в таком кол-ве, которое обеспечивает сгорание оставшейся части ВГ. Продукты сгорания, удаляясь через верхнюю часть П, подогревают I до т-ры восстановления. Для регулирования т-ры в верхней части П вводятся N_2 между точками отбора ВГ и вдувания воздуха. Применяемые в процессе O_2 и N_2 получают ректификацией жидкого воздуха.
Л. Херсонская

54920 П. **Получение гидроокиси кобальта** (Production of cobaltic hydroxide) [Mond Nickel Co., Ltd]. Англ. пат. 731987, 15.06.55

Чистую $Co(OH)_2$ получают из р-ров солей (хлориды и сульфаты), содержащих Ni и Co. $Ni(OH)_2$ получают осаждением Ni-соли при 0—8°, напр. добавлением щелочи и гипохлорита Na к р-ру $NiSO_4$ при 5°.
Н. Ширяева

См. также: Произ-во ClO_2 56079

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

54921 П. **Железный катализатор для каталитического гидрирования окиси углерода** (Verbeterde werkwijze voor de bereiding van een gevormde ijzerkatalysator voor de hydrogenering van koolmonoxyde) [Ruhrchemie A.-G. Lurgi Ges. fur Wermätechnik m. b. H.]. Голл. пат. 73953, 15.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6433 (нем.)]

Улучшение катализатора, получаемого по голл. пат. 68557, состоит в том, что часть SiO_2 прибавляют в более бедной щелочью форме, чем это соответствует первоначальному отношению $K_2O : SiO_2$. При этом применяют активированные отбельные земли или керамич. материал, содержащий SiO_2, напр., «стерхамол», «фильтрол», «суперфильтрол».
В. Уфимцев

54922 П. **Предварительная обработка железных катализаторов для гидрирования окиси углерода.** Роттиг (Process for the pre-treatment of iron-containing catalysts for the hydrogenation of carbon. monoxide. Rottig Walter) [Ruhrchemie A.-G.]. Канад. пат. 517908, 25.10.55

Fe-катализатор (толщина слоя 0,8—4 *м*), содержащий щелочь 1—10% (в пересчете на K_2O), обрабатывают максимально освобожденным от воды H_2 и CO-газом при скорости газа 0,5—5 *м/сек*.
Ю. Голынец

54923 П. **Реактивация металлов платиновой группы, загрязненных железосодержащими веществами.** Эрли (Reactivation of platinum group metals contaminated with iron containing material. Earley George C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2740762, 3.04.56

Предложен метод очистки и реактивации катализатора (К), применяющегося для высокотемпературного окисления, в частности окисления NH_3, и представляющего собой сетку из металла платиновой группы. Такой К, потерявший при работе активность вследствие загрязнения, трудно отмывающимся в к-те Fe-содержащим в-вом, регенерируется восстанавливающим газом (H_2, NH_3 или CO). Обработку ведут в течение часа при высокой (оптимально ~750°) т-ре, не превышающей, однако, т-ры (~950°), при которой К становится хрупким. Возможна обработка при более низкой т-ре, вплоть до 350°. Обработанный газом К охлаждают и отмывают р-ром сильной неорганич. (HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4) или органич. (муравьиной) к-ты, нагретой до т-ры кипения (~100—200°). Кислотная обработка возможна и при комнатной т-ре. Предпочтительно применение относительно разб. (вплоть до 1 н.) к-ты. Обработка Pt-Rh-сетки ведется, в частности, H_2 при 850—950° с последующей отмывкой конц. реактивной HCl (к-той). Такой же обработке может быть подвергнут К — сетка из сплава, содержащего 80% Pt, 10% Rh и 10% Pd. Качество К повышается при многократном повторении всего цикла реактивации.
Л. Херсонская

См. также: Приготовление адсорбентов 54085, 54088. Регенерация катализаторов гидрогенизации углеводородов 55408. Очистка тонкодисперсной SiO_2 55100

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

54924. **Мировое производство удобрений.** Донахью (World fertilizer report. Donahue Roy L.), Farm Chemicals, 1956, 119, № 12, 40—43 (англ.)

Приведены данные о развитии мирового произ-ва, связанного N и N-, P- и K-удобрений в 1953—1956 гг. (по континентам), а также в США и некоторых других странах. Библ. 10 назв.
Е. Бруцкус

54925. **Размещение основных мировых запасов фосфатов и обзор способов их переработки.** Сунгун (Dünyadaki mühim fosfat yataklarinin teşekkülü dağiliş, ve işletme tarzina bir bakiş. Sungun Kemal), Demir ve çelik, 1955, 4, № 11, 247—256 (турецк.)

54926. **Алюминийфосфатные руды Сенегала и их обработка.** Венсан (Les minerais de phosphate d'alumine du sénégal et leurs traitements. Vincent Jean), Chimie et industrie, 1957, 77, № 3, 614—617 (франц.)

Обзор. Структура и состав Al-Ca-фосфатной руды. Термич. обработка руды с получением P-удобрения «фоспаль». Электротермич. восстановление с получением P или H_3PO_4 и Ca-алюминатного р-ра. Разложение руды щелочами (содой, смесью соды с Ca-карбонатом) «мокрым» и «сухим» методами с получением Al_2O_3, тринатрийфосфата и различных Ca-фосфатных удобрений. Библ. 19 назв.
Е. Бруцкус

54927. **О возможности обогащения аннопольских фосфоритов путем флотации.** Ваксмундзкий, Барцицкий, Барцицкая (O możliwościach wzbogacenia fosforytów annopolskich na drodze flotacji. Waksmundzki A., Barcicki J., Barcicka A.), Przem. chem., 1956, 12, № 4, 221—225 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены опыты многоступенчатой флотации измельченных фосфоритов (Ф) с размером частиц 0,02—0,2 *мм*, полученных после удаления шлама. Наибольшее содержание P_2O_5 (25% и выше) найдено в концентратах с размером частиц <0,1 *мм*. Содержание P_2O_5 в концентрате и выход последнего значительно повышаются предварительной флотацией SiO_2 и остатков шлама при помощи катионного коллектора.
С. Яворовская

54928. **Гранулятор TVA новой конструкции на заводах Virginia-Carolina Chemical Corporation.** Галлисон (V — C develops new TVA granulator. Gallison H. E.), Commers. Fertilizer, 1956, 93, № 5, 27 (англ.)

Применяемый на 4 з-дах фирмы новый аммонизатор гранулятор диам. 2,1 *м*, длиной 4,2 *м* с приводом от электромотора мощностью ~11 *квт*, состоит из 2 секций — аммонизационной длиной 2,4 *м*, где в слой смеси твердых компонентов подаются N — содержащий р-р, NH_3, H_2SO_4 или H_3PO_4, и грануляционной длиной 1,8 *м*. 1-ю секцию материал проходит в течение 1,5—2 мин., 2-ю за 1—1,5 мин. Производительность

~20 *т/час*; кол-во ретура (мелкой фракции) 50—60%. Е. Бруцкус

54929. Производство калийных удобрений в США. Каганович Ю. Я., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1761—1778

Обзор. Масштабы и динамика роста произ-ва. Потребление К-солей. Ассортимент, хим. состав и цены на К-соли. Технология произ-ва: получение KCl из сильвинитовых руд методами флотационного обогащения и хим., основанным на различной растворимости KCl и NaCl при изменении т-ры р-ра; переработка природных рассолов; получение K_2SO_4 конверсией лангбейнита, беркеита и др. Библ. 20 назв. Г. Рабинович

54930. Экономика производства жидких смешанных удобрений. Станфилд (Economics of manufacture of liquid mixed fertilizers. Stanfield Z. A.), Commerc. Fertilizer, 1956, 92, № 6, 36—38, 40—41 (англ.)

Сравнивается стоимость смешанных жидких удобрений — р-ров состава 10—10—10, 5—10—10 и 8—24—0, получаемых нейтр-цией H_3PO_4 (термич. 75%-ной) аммиаком с добавлением NH_4NO_3, мочевины и KCl, со стоимостью смешанных твердых удобрений, указанных и др. составов, получаемых в аммонизаторе TVA. Определено влияние мощности и местонахождения з-да, сезонности работы, содержания N — P — K в удобрениях, стоимости транспорта до места потребления. Библ. 4 назв. Е. Бруцкус

54931. Потребление гранулированных смешанных удобрений в 1954—1955 гг. Шолл, Уоллес, Фокс (Granular mixed fertilizer use, 1954—55. Scholl Walter, Wallace Hilda M., Fox Esther I.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 1, 20—27 (англ.)

Приведены статистич. данные о потреблении гранулированных смешанных удобрений в США. Е. Бруцкус

54932 К. Технология азотных удобрений (Учебн. пособие для хим. техникумов). Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З., М., Госхимиздат, 1956, 287 стр., илл., 8 руб.

54933 П. Аппарат для гидратирования цианамида кальция. Кесс ((Vorrichtung zur Hydratisierung von Kalkstickstoff. Kaess Franz) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 948689, 6.09.56

Модифицирован обычный аппарат для гидратирования размолотого цианамида Ca. Он представляет собой чан цилиндрич. формы с приспособлениями для ввода цианамида, вывода гидрата и разбрызгивателем для подачи воды. Нижняя часть стенок чана, предпочтительно его конусообразное днище, соединяется с воздушной камерой и выполняется из пористого или перфорированного материала. В другом варианте подача воздуха осуществляется через полый вал мешалки. Насыщающийся парами воды воздух или любой инертный газ, диффундируя через гидратируемый материал, облегчает процесс гидратации, позволяет поддерживать необходимую (70°) т-ру и таким образом регулировать скорость процесса. Расход воды при этом снижается с 12% и более до 9—10%, что уменьшает кол-во образующегося дицианамида и аналогичных соединений. Аппарат может быть также выполнен в виде желоба. Л. Херсонская

54934 П. Способ непрерывного получения суперфосфата. Беллинцони (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Superphosphat. Bellinzoni Giacomo) [Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Пат. ФРГ 946624, 2.08.56

Дозированные кол-ва природного фосфата и H_2SO_4 непрерывно подаются через воронку во вращающийся наклонный трубчатый реактор с конич. концами, выполненный из стали и футерованный внутри цементным р-ром с пемзой. Реактор снабжен вентилятором, а также регуляторами: наклона (до 15°), скорости вращения (1 оборот в 1—5 мин.) и отсоса выделяющихся газов. В зависимости от природы исходного фосфата в реакторе поддерживают слой материала толщиной 30—35 *см*, необходимую влажность массы, т-ру 80—100° и вакуум 2—5 *мм* рт. ст. Весь процесс получения суперфосфата (смешение, разложение и вызревание) происходит в одном реакторе в течение 10—20 (12—15) мин. при движении массы со скоростью 35—70 *см/мин*. Полученный суперфосфат выгружается со стороны нижнего конца реактора без вырезки. Размеры реактора производительностью 15—16 *т/час*: диам. 1,8 *м*, длина 7 *м*. Е. Бруцкус

54935 П. Способ и аппаратура для получения суперфосфата или других фосфорных удобрений. Беллинцони (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Superphosphat oder anderen phosphathaltigen Düngemitteln. Bellinzoni Giacomo) [Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica]. Пат. ФРГ 946625, 2.08.56

Пульпа, полученная смешением природного фосфата с H_2SO_4, H_3PO_4, их смесью или с другой к-той, подается непрерывно из смесителя для вызревания на кольцевой транспортер (Т), представляющий собой желоб с плоскими стенками, вращающийся со скоростью 1 оборот в 15—25 мин. (в зависимости от условий процесса). Пульпа распределяется на Т равномерным слоем толщиной 15—25 *см*. Перед концом полного оборота полученная рыхлая масса снимается с Т неподвижным плугообразным приспособлением и выгружается на ленточный Т. Кольцевой Т производительностью 13—15 *т/час* имеет наружный диам. 10 *м* и внутренний 8 *м*; сверху он закрыт неподвижной крышкой, что позволяет отсасывать выделяющиеся газы с помощью вентилятора. Е. Бруцкус

54936 П. Способ и аппаратура для гранулирования удобрений. Муаран, Биго (Verfahren und Vorrichtung zum Granulieren von Düngemitteln. Moyrand Jean, Bigot Bernard) [Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint — Gobain]. Пат. ФРГ 945093, 28.06.56

При гранулировании удобрений, содержащих значительное кол-во жидкой фазы, в частности пульпы — промежуточного продукта разложения природных фосфатов HNO_3 или ее смесью с другой к-той, для уменьшения кол-ва ретура крупную фракцию продукта возвращают в цикл в такой точке, где пульпа настолько жидка, что может растворять крупные частицы и уменьшать их размер до заданного. Необходимую для растворения т-ру поддерживают за счет тепла р-ции и/или подачей горячего ретура (крупной фракции, отсеянной после сушки) и/или путем вдувания горячего воздуха, напр. отходящего из сушилки. Мелкую фракцию продукта возвращают в цикл в такой точке, где пульпа настолько концентрирована, что на поверхности частиц происходит кристаллизация, вследствие чего они увеличивают свои размеры. При этом пульпу предварительно охлаждают и/или вдувают в нее холодный воздух. После введения в пульпу мелкой фракции добавляют другие твердые компоненты (удобрения). Дана схема процесса. Е. Бруцкус

54937 П. Производство нитро-фосфатно-карбонатного удобрения. Нилсон (Production of carbonated nitric phosphate fertilizer. Nielsson Francis T.) [Tennessee Valley Authority]. Пат. США 2738265, 13.03.56

Способ азотнокислотного разложения природного фосфата с последующей обработкой пульпы NH_3 (для осаждения P_2O_5 в виде $CaHPO_4$), а затем NH_3 и CO_2 (для конверсии $Ca(NO_3)_2$ в NH_4NO_3 и $CaCO_3$) отличается тем, что перед тем, как мол. отношение $NH_3 : NO_3$ в пульпе достигнет 0,5, к ней добавляют H_2SO_4 или сульфаты NH_4, K, Mg, Ca, Na, или глазерит, лангбейнит, каинит, или их смеси в таком кол-ве, чтобы отношение $SO_4 : CaO$ в пульпе составляло 0,07—0,15. Добавление SO_4 устраняет возможность ретроградации P_2O_5 в неусвояемую форму (из-за неравномерного распределения NH_3), позволяет проводить быстрее аммонизацию, улучшает способность пульпы поглощать CO_2, ввиду чего значительно снижается необходимый избыток CO_2; все это увеличивает производительность аппаратуры. Дана схема процесса. Е. Бруцкус

54938 П. **Полные удобрения, содержащие магний.** Кейтель, Йон-Хельд (Magnesiumhaltiger Volldünger Keitel Hellmuth, John-Held Wilhelm) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 939814, 1.03.56

Полное удобрение, содержащее усвояемую MgO и > 55% суммы питательных в-в, отличается соотношением $N : P_2O_5 : K_2O : MgO = 1 : (0{,}8—1{,}5) : (1{,}5—2{,}5) : (0{,}1—1{,}5)$ и содержанием только усвояемых в-в и MgO в форме кальцинированных или гидратированных N-Mg-соединений, напр. NH_4MgPO_4 и $(NH)_2Mg(SO_4)_2$, а также N в нитратной и (или) аммиачной формах и микроэлементы. P_2O_5, наряду с водорастворимой формой, может быть также в лимонно- и цитратнорастворимой формах. Удобрения могут быть в гранулированном виде. Е. Бруцкус

См. также: Автоматизация произ-ва суперфосфата 56703

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

54939. **Увеличение потребления сельскохозяйственных химикалий в Пуэрто-Рико.** Самуэльс, Сибес-Вьяде, Марторель (Increased use of agriculture chemicals in Puerto Rico. Samuels G., Viade H. Cibes, Martorell L. F.), Sugar Azucar, 1956, 51, № 10, 38, 40, 42, (англ.) 78—80, 82 (исп.)

Обзор. Описано применение пестицидов в Пуэрто-Рико. Библ. 4 назв. К. Бокарев

54940. **Препятствие в искоренении малярии в мировом масштабе.** Джонсон (The challenge of global malaria eradication. Johnson Donald R.), Mosquito News, 1956, 16, № 3, 208—211 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с трудностями в применении инсектицидов для борьбы с малярией. Е. Гранин

54941. **Расчет эффективности фунгицидов и инсектицидов.** Михилс (Le calcul de l'efficacité des fongicides et des insecticides. Michiels A.), Parasitica, 1956, 12, № 3, 57—70 (франц.)

Описан метод расчета относительной активности фунгицидов, инсектицидов и ядов. К. Бокарев

54942. **Усовершенствование фотохимического реактора для двухстадийного производства ГХЦГ.** Говернейл, Кларк (Development of a two-stage BHC photochemical reactor. Governale L. J., Clarke J. T.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 7, 281—285 (англ.)

Изучено влияние т-ры, конц-ии Cl и длины волны облучающего света на выход γ-изомера ГХЦГ. На основании полученных данных разработана система промышленного реактора для получения ГХЦГ, содержащего 14—15% γ-изомера. К. Бокарев

54943. *Pongamia glabra* **как инсектицид.** Османи, Найду (*Pongamia glabra* (karanja) as insecticide. Osmani Z. H. Naidu M. B.), Sci. and Culture, 1956, 22, № 4, 235—236 (англ.)

При экстракции семян карании легкими маслами получено масло (I), из которого при стоянии в течение 1—2 месяцев выпадают бледно-желтые кристаллы, растворимые в ацетоне и минер. маслах (каранинн) (II). Токсичность I зависит от присутствия II. 10%-ный р-р I при нанесении на поверхность в конц-ии 0,002 *г/см²* полностью убивает мух 4—6-дневного возраста. 4- и 2%-ный р-ры сырого II в конц-ии 0,0016 *г/см²* убивают мух на 100 и 50% соответственно. Самцы мух 16—19-дневного возраста более устойчивы. *B. chinensis* и *T. castatum* от таких конц-ий почти не погибают. Токсичность I и его концентратов равна токсичности *Annona squamosa* (масло из семян *Sitaphal*) и ротенона, хотя и проявляется через больший срок. К. Швецова-Шиловская

54944. **Отбор личинок** *Anopheles quadrimaculatus* **в направлении устойчивости к ДДТ.** Хокинс (Selection of larvae of *Anopheles quadrimaculatus* for tolerance to DDT. Hawkins W. B.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 567—569 (англ.)

Личинки 5 последовательных поколений выборочно экспозировали в суспензиях ДДТ. Данные опыта показывают, что комары *A. quadrimaculatus* не способны развивать устойчивость к ДДТ. Е. Гранин

54945. **Новый способ уничтожения кукурузного мотылька гранулированным ДДТ.** Кокс, Лавли, Бриндли (DDT granules a new way to kill corn borers. Cox H. C., Lovely W. G., Brindley T. A.), Iowa Farm Sci., 1956, 10, № 9, 19—21 (англ.)

Кукурузный мотылек в стадии гусеницы проводит половину своей жизни в мутовках растений — это обстоятельство позволяет эффективно использовать инсектициды в гранулированной форме. При обработке растений гранулы скатываются с поверхности листьев и задерживаются в мутовках и листовых пазухах; при применении гранул в этих частях растений, как установлено анализом, находится значительно больше ДДТ, чем при опрыскивании эмульсиями. Двухлетние испытания показали, что гранулы не уступают в эффективности эмульсиям, а в некоторых случаях превосходят их. Наиболее подходящими носителями для инсектицида оказались аттапульгит, бентонит и табачная пыль. Размер частиц гранул должен быть таким, чтобы они полностью проходили через сито в 30 меш, но задерживались на сите 60 меш. Установлено, что наиболее целесообразно и экономично применять 5%-ный гранулированный ДДТ в дозе 16,8—22,2 *кг/га*. На растениях, обработанных гранулами, во время уборки урожая содержится в 10 раз меньше остатков ДДТ, чем на растениях, обработанных эмульсиями. Е. Гранин

54946. **Сравнительное действие обработки жилищ ДДТ на взрослых** *Anopheles quadrimaculatus* **в 1944 и 1955 гг.** Смит (Comparative effect of DDT-treated houses on introduced *Anopheles quadrimaculatus* adults, 1944 and 1955. Smith Gordon E.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 523—526 (англ.)

Чтобы получить данные по развитию устойчивости к ДДТ у комаров *A. quadrimaculatus*. Say., проведены 2 однотипных опыта в 1944 и в 1955 гг. В обоих опытах комаров, собранных на близлежащих площадях, помещали в комнаты, опрыснутые перед этим 5%-ной эмульсией смеси ДДТ, ксилола и тритона (расход ДДТ 2,68 *г/м²*). Р-ция насекомых (скорость паралича, покидание обработанной комнаты и смертность) на ДДТ оставалась по существу одинаковой как в 1944, так и 1955 гг., причем в течение этих 12 лет близлежащие поля

хлопчатника многократно опыливали высокими конц-иями ДДТ, ГХЦГ, токсафена и серы. Е. Гранин

54947. Совместное действие ДДТ и этилового спирта на личинок малярийных комаров в суспензиях для биоиспытаний. Хокинс (The joint action of DDT and ethyl alcohol upon anopheline larvae in bioassay suspensions. Hawkins W. B.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 433—435 (англ.)

Изучено влияние различных кол-в C_2H_5OH (I) (как р-рителя для ДДТ в колл. суспензиях) на смертность личинок комаров *Anopheles quadrimaculatus* Say. Суспензии готовили 2 способами: а) с тем, чтобы при любой необходимой конц-ии ДДТ в них содержалось постоянное кол-во I (1,0; 0,1 или 0,01%); б) путем последовательных разбавлений первоначальных суспензий (содержащих 5 или 500 *μг* ДДТ и 1% I в 100 *мл* воды), в этом случае конц-ия I уменьшалась параллельно конц-ии ДДТ. Установлено, что в обоих случаях токсичность ДДТ снижалась в соответствии с уменьшением кол-ва I. Токсич. действие ДДТ увеличивалось в случае, если личинки, прежде чем поместить в суспензии с малыми кол-вами I, выдерживали в течение 4 час. в 2%-ном р-ре I. Е. Гранин

54948. Экспонирование упаковочных средств в непрерывно испаряющемся линдане. Сиакотос (Package exposure to continuously vaporized lindane. Siakotos A. N.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 481—484 (англ.)

Продовольствие (мука, сухари кондитерские и т. п.) в различной упаковке помещали в атмосферу непрерывно испаряющегося линдана (I). Средняя скорость испарения I составляла за 24 часа 1 *г* на 1500 $м^3$ (конц-ия паров 0,038 *μг/л*). Через 1—4 месяца экспозирования в продуктах определяли содержание I. Все виды упаковки оказались проницаемыми для паров. По уменьшению проницаемости упаковочные материалы располагаются в следующем порядке: дощатые ящики, крафт-бумага, двойной слой целлофана, алюминиевая фольга с бумагой, дощатые ящики, выстланные бумагой, и ящики с прокладкой из восковки. Е. Гранин

54949. Эффективность малых доз гексахлорана в борьбе с почвенными вредителями. Бондар С. А., Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 5, 40—41

Внесение в почву 12- и 25%-ного дуста ГХЦГ в дозе 10 *кг/га* на глубину 6—7 *см* с помощью сеялки дало ~90% смертности личинок пластинчатоусых и проволочников. Равный эффект получен при заделке в почву культиватором 30 *кг/га* 2%-ного ГХЦГ. Сочетание предпосевной обработки семян свеклы 12%-ным дустом ГХЦГ (2 *кг* на 1 *ц* семян) с внесением в рядки 7—10 *кг/га* ГХЦГ снизило на 86—90% отрождение жуков свекловичного долгоносика. ГЦХГ рекомендовано вносить в почву до внесения навоза. Л. Бочарова

54950. Дальнейшие опыты по применению инсектицидов для борьбы с *Oncopera intricata* Walker. Мартин (Further experiments on the insecticidal control of the corbie, Oncopera intricata Walker. Martyn E. J.), Tasman. J. Agric., 1956, 27, № 3, 287—290 (англ.)

Против личинок *Oncopera intricata* Walker высокий эффект дает ранневесеннее применение ДДТ (1,12 *кг/га*). Альдрин и дильдрин при равных условиях применения не токсичны для личинок *O. intricata*. Л. Бочарова

54951. Действие инсектицидных растворов на различные виды сеток против насекомых. Уэсли, Моррилл (Effects of various insecticide solutions on different kinds of insect screens. Wesley Carl, Jr, Morrill Austin W., Jr), Mosquito News, 1956, 16, № 3, 206—208 (англ.)

Эмульсия, суспензия или керосиновый р-р ДДТ (5%) и интендантский выпуск ДДТ + хлордан (5% + 2%) не вызывали (по наблюдениям свыше года после применения) коррозии медных, бронзовых, оцинкованных и латунных сеток, не размягчали и не растворяли сетки из искусств. смол. Е. Гранин

54952. Пентахлорциклогексен — промежуточный продукт метаболизма линдана у комнатных мух. Стернберг, Кернс (Pentachlorocyclohexene, an intermediate in the metabolism of lindane by house flies. Sternburg James, Kearns C. W.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 548—552 (англ.)

Спектрофотометрическим и хроматографич. методами установлено, что пентахлорциклогексен (I) является промежуточным продуктом метаболизма линдана (II) в комнатных мухах. Для получения спектрофотометрич. кривых поглощения использовали окрашенный комплекс, образующийся при дехлорировании продуктов нитрования II и I (динитробензол и динитрохлорбензол) с метилэтилкетоном (III) в присутствии KOH. Эти продукты нитрования легко разделялись при использовании бумажной хроматографии. В качестве подвижного р-рителя брали смесь воды и CH_3OH (3 : 1); 2-м р-рителем служило хлопковое масло (5%-ный р-р в этиловом эфире в норме 5 *мл* на 300 $см^2$ бумажной полосы). Хроматограмму проявляли одним из трех реактивов: 1%-ным водн. р-ром Na_2S_x, 10%-ным р-ром CH_3ONa в CH_3OH или III и сразу же 1%-ным KOH в CH_3OH. R_f для нитробензола 0,09—0,17, а для нитрохлорбензола 0,26—0,40. Спирт. р-ры II в различных конц-иях наносили индивидуально на каждую муху (из расчета 0,1—4,0μ *г* II на 1 муху). Через различные промежутки времени мух обмывали этиловым эфиром, а затем гомогенизировали. Обоими методами исследования установлено, что экстракты внешних тканей чувствительных и устойчивых мух содержат только II, экстракты внутренних тканей чувствительных мух содержат главным образом II (и только следы I), а во внутренних тканях устойчивых мух обнаружили и I, и II. I появляется в устойчивых мухах вскоре после применения II; в дальнейшем его кол-во I не увеличивается, а кол-во II уменьшается. Все это доказывает, что I является промежуточным продуктом метаболизма II. Оба штамма мух могут легко метаболизировать I до образования продукта, который не определяется с помощью описанных выше методов. Скорость абсорбции II мухами зависит от дозы и от т-ры, при которой их содержат. Уменьшение конц-ии или т-ры вызывает уменьшение в абсорбции. Устойчивые и чувствительные мухи абсорбируют 0,5 *μг* II с одинаковой скоростью. Таким образом, изменение в проницаемости кутикулы не является фактором в развитии устойчивости мух к II. Е. Гранин

54953. Применение парадихлорбензола против личинок капустной мухи. Канаева И. Я., Тр. Молд. овоще-картоф. оросит. опыт. ст. Кишинев, Госиздат Молдавии, 1956, 341—344

Для борьбы с личинками капустной мухи, внедрившимися в растение, испытан *п*-дихлорбензол (I) путем подсыпки под растение смеси, содержащей 1 *г* I и 10 *г* песка. В отличие от ДДТ и ГХЦГ, предотвращающих заражение, но не эффективных против уже внедрившихся в растение личинок, I действует и на них. При применении I в дозе 5 *г* смеси на 1 растение валовой урожай капусты повышается на 10%. З. Нудельман

54954. Борьба с травяной личинкой и подземной гусеницей. Дейвидсон (Control of grass grub and subterranean caterpillar. Davidson K.), Dairyfarm. Annual, 1956, Palmerston North, N. Z. (1956), 91—95 (англ.)

Даны рекомендации по применению ДДТ и ГХЦГ против вредителей пастбищ. Е. Гранин

54955. Полевые изучения сравнительной эффективности остаточных опрыскиваний ДДТ, ГХЦГ и диль-

дрином против переносчиков инфекции слоновой болезни. **Сингх, Кришнасвами, Рагхаван Кришнамуртхи, Маммен** (Field studies on the comparative effectiveness of D. D. T., B. H. C. and dieldrin residual sprays against the vectors of Wuchererian infections. Singh Jaswant, Krishnaswami A. K., Raghavan N. G. S., Krishnamurthy B. S., Mammen M. L.), Indian J. Malariol., 1956, **10**, № 3, 239—259 (англ.)

Изучена эффективность смачивающихся порошков ДДТ (I), дильдрина (II) и ГХЦГ (III) в дозах соответственно (в *г/м*²): 2,15; 0,537 и 0,474 (дозы указаны по действующему началу; ГХЦГ — по γ-изомеру), против комаров *Culex fatigans* и видов *Mansonioides* sp. Действие II и III против *C. fatigans* было равноценно и продолжалось в течение 13—14 недель. На площадях, обработанных I, II и III, плотность *M. sp.* оставалась на весьма низком уровне в течение всего периода наблюдений (20 недель). Установлено, что *M. sp.* были сравнительно более чувствительны ко всем испытанным препаратам, чем *C. fatigans*. Е. Гранин

54956. **Проблема борьбы с травяными личинками. Келси** (The grass grub problem. Kelsey J. M.), Dairyfarm. Annual, 1956, Palmerston. North, N. Z. (1956), 89—91 (англ.)

На пастбищах в Новой Зеландии, зараженных травяными личинками, целесообразно применение инсектицидов. Опыты показали, что альдрин и дильдрин (I) дают против личинок лучшие результаты, чем ДДТ или линдан (II), однако новые инсектициды менее эффективны против подземных гусениц (*Oxycanus* или *Porina*). Учитывая стоимость, токсичность по отношению к теплокровным и продолжительность остаточного действия, полагают, что ДДТ является лучшим из испытанных инсектицидов. ДДТ, I и II рекомендуют использовать в норме 2,22 *кг/га* (по действующему началу). Е. Гранин

54957. **Оценка паратиона для радикальной борьбы с щитовками. Карман, Линдгрен** (Evaluation of parathion in California red scale and yellow scale eradication programs. Carman G. E., Lindgren D. L.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 534—539 (англ.)

Наилучшие результаты в борьбе с щитовками *Aonidiella aurantii* (Mask) и *A. citrina* (Coq.) на цитрусовых, с целью их полного искоренения, получены при опрыскивании паратионом (I) с последующей 2-кратной фумигацией HCN или при 2-кратном опрыскивании I с последующей однократной фумигацией HCN. Использование вместо I минер. масел при первом опрыскивании дает худшие результаты. Ю. Фадеев

54958. **Борьба с птичьими вшами и клещами при помощи препаратов малатиона. Раун** (Chicken louse and mite control with malathion formulations. Raun Earle S.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 5, 628—629 (англ.)

Против птичьих вшей и клещей *Dermanyssus gallinae* (DeG.) в курятниках применяли 1%-ную эмульсию и 4%-ный дуст малатиона. Опрыскивание (при норме 4,07 *л* на 100 *м*²) насестов, гнезд, стен и потолков или опыливание (0,244 *кг/м*²) подстилки и гнезд привело к полной гибели паразитов. В шкуре, жире и мясе забитых кур через 7 дней после их обработки препаратами остатки малатиона анализом не обнаружены. Е. Гранин

54959. **Испытание афицидного и акарицидного действия нового фосфорного эфира. Антонджованни** (Prove sull'efficacia pratica di un nuovo estere fosforico avente azione aficida ed acaricida Antongiovanni Enrico), Redia, 1955, **40**, 57—65, (итал.; рез. англ.)

Препарат L 343, действующим началом которого является фосфорный эфир при опрыскивании в конц-ии 0,2%, проникал в ткань листьев и вызывал гибель *Hyalopterus pruni* и *Paratetranychus pilosus*. Афицидным действием обладает 0,07%-ный р-р препарата. К. Герцфельд

54960. **Относительная токсичность и характер действия некоторых хлорированных фосфатов. Митлин, Бейберс, Бартел** (The relative toxicity and mode of action of some chlorinated phosphates. Mitlin Norman, Babers Frank H., Barthel W. F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 544—546 (англ.)

Хлорированием диалкилхлорвинилфосфатов или по методу Перкова получены следующие эфиры 1,2,2,2-тетрахлорэтилфосфорной к-ты общей ф-лы $(RO)_2P(O)$-$OCHClCCl_3$ (дано: R, т. кип. °C / *мм*, $n^{25}D$): CH_3 (I), 99—102/0,2, 1,4701, т. пл. 42—43°; C_2H_5 (II), 116—119/0,4, 1,431; C_3H_7 (III), 127—135/1, 1,4626; *изо*-C_3H_7 (IV), не перегоняется, 1,4628; C_4H_9 (V), 151—158/1,2, 1,4673. В-ва испытаны на чувствительном и устойчивом поколениях *Musca domestica*. Токсичность II, III, IV и V составляет 0,75, 0,36, 0,18 и 0,26 к токсичности I, принятой за 1 для чувствительных *M. domestica*, и 0,84, 0,16, 0,79 и 0,19 для устойчивых особей. Все в-ва ингибируют холинэстеразу красных кровяных телец крови коров, причем зависимости между строением и активностью не найдено. LD_{50} I, II и III для *M. domestica* равны или несколько меньше LD_{50} препарата Байер L 13/59 (VI). LD_{50} VI 0,395 *μг* на 1 муху, а I 0,139 *μг*. Устойчивые *M. domestica* гибнут от несколько больших доз I, II, III, V. Токсичность IV для устойчивых мух в 2,6 раза выше, чем для чувствительных. См. также РЖХим, 1956, 6860. К. Швецова-Шиловская

54961. **Инсектициды растительного происхождения. Собутка** (Środki owadobójcze pochodzenia roślinnego. Sobótka W.), Przem. chem., 1956, 12, № 9, 496—502 (польск.)

Обзор. Рассмотрены никотин, анабазин, пиретрины, алетрин, ротенон, дегелин, токсикарол, сумафрол, афинин и рицинин. Библ. 25 назв. К. Швецова-Шиловская

54962. **Синергетическое действие пиперонилбутоксида при нанесении через различные промежутки времени на комнатных мух, обработанных пиретрумом. Блум, Кернс** (The synergistic activity of piperonyl butoxide applied at different intervals to pyrethrum-treated house flies. Blum Murray S., Kearns C. W.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 496—497 (англ.)

Исследовался синергетич. эффект пиперонилбутоксида (I) для пиретринов (II) при нанесении I через различные промежутки времени на мух, ранее обработанных II. Для опытов брали самок мух 2—3-дневного возраста по 20 шт. в 4 повторностях. Мух до обработки кормили остатком после испарения смеси молоко и вода (1 : 3). После обработки 2%-ным р-ром сахарозы и держали при 26—27°. II очищали хроматографированием на угле; I — перегонкой. При местном применении наносили р-р в-ва в ацетоне. Для инъекций брали эмульсию I с добавкой полиоксиэтиленсорбитмоноолеата (твин — «80»). Нокдаун-эффект определяли через 0,5 часа, смертность — через 24 часа. При нанесении на грудь мухи 0,1 *мг* II с последующим нанесением 10 *мг* I синергетич. действие I проявляется в нокдаун-эффекте при интервале 3 часа, а затем резко падает. Смерность при 8-часовом интервале 45%. При уменьшении кол-ва наносимого I до 1 *мг* на муху токсичность и нокдаун-эффект резко падают: при нанесении I через час смертность равна 25%, нокдаун-эффект 70%. При инъекциях I синергизм выше. К. Швецова-Шиловская

54963. **Разбавление концентратов дустов при использовании их для борьбы с коробчатым червем. Энкерлин, Ханна** (The dilution of dust concentrates

in pink bollworm control. Enkerlin-S Dieter, Hanna R. L.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 560 (англ.)

Для сравнения эффективности конц. и разб. дустов (Д) (при равных нормах расхода действующего начала) против коробчатого червя *Pectinophora gossypiella* (Saund.) хлопчатник опыливали Д ДДТ + дильдрина (20 + 3%-ный Д в дозе 11,1 *кг/га* и 10 + 1,5%-ный Д в дозе 22,6 *кг/га*) и Байера 17147 (5%-ный Д в дозе 11,8 *кг/га* и 2,5%-ный Д в дозе 23,2 *кг/га*). Эффективность обработки определяли по кол-ву поврежденных коробочек, по кол-ву мин в них и по урожайности. Байер 17147 был несколько эффективнее, чем ДДТ + + дильдрин, но значительного различия в эффекте между конц. и разб. Д не обнаружено. Е. Гранин

54964. Опыты по борьбе с трипсом на посевах лука Шерк, Дугласс (Experiments on control of the onion thrips in Idaho. Shirck F. H., Douglass J. R.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 526—529 (англ.)

Для борьбы с трипсом *Thrips tabaci* Lind. на посевах лука испытаны различные инсектициды, а также различные формы и методы их применения. Лучшие результаты (наибольший урожай луковиц) дали эмульсия 50%-ного препарата токсафена (330 *г*/100 *л* при норме расхода (НР) действующего начала (ДН) 8,75 *кг/га* в сезон), суспензия 15%-ного смачивающегося порошка паратиона (I) (120 *г*/100 *л*, НР ДН 10 *кг/га* в сезон), а также дильдрин и гептахлор. При применении ДДТ лучшие результаты получены от эмульсии, чем от суспензии, причем активность последней увеличивалась при добавлении никотин-сульфата, ГЭТФ или I. Положительные результаты дали также аэрозоли ДДТ.

З. Нудельман

54965. Эффективность некоторых инсектицидов и препаратов в борьбе с долгоносиком на красном клевере. Беккем (The effectiveness of several insecticides and formulations in the control of seed weevils on crimson clover. Beckham C. M.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 542—544 (англ.)

Для борьбы со смешанной популяцией *Hypera meles* (F) и *H. nigrirostris* (F.) проведены полевые испытания дустов, препаратов для опрыскивания и гранулированных препаратов различных инсектицидов. Значительное уменьшение численности личинок обоих видов на головках клевера дали дусты (приведены доза действующего начала в *кг/га*, кол-во личинок *H. meles* и *H. nigrirostris* соответственно на 100 головок после однократной обработки при кол-ве в контроле 53,8 и 19,8 шт.) гептахлор (I) 0,85; 1 и 1,2; дильдрин (II) 0,55; 2 и 1,5; малатион (III) 1,4; 2,5 и 3; хлордан 1,8; 6 и 3,2; альдрин (IV) 0,85; 6,8 и 3,5; паратион 0,3; 16,8 и 2,2; токсафен (V) 6,7; 22 и 3,8. Подобные же результаты дали эмульсии (приведены аналогичные данные) препарата 3911 американской цианамидной компании (О,О-диэтил-S-этилмеркаптометилдитиофосфат) 1,2; 0,2 и 0,5; II 0,3; 1,5 и 1; эндрин 0,5; 2,2 и 0,8 III 1,5; 4,2 и 3; метоксихлор 1,2; 4,2 и 1; хлортион 0,6; 7,8 и 4,5; V2,4; 12,5 и 6,5 (контроль 34,8 и 12,5). Очень хорошие результаты дали гранулированные вместе с удобрениями препараты (приведены аналогичные данные при контроле 52,8 и 2,2) I 3,0; 0 и 0; II 3, 0; 1 и 0; IV 3,0; 2,2 и 0,2. Однако V оказался неэффективным. З. Нудельман

54966. Борьба с проволочником на бататовых полях Айовы. Фронк, Питерсон (Wireworm control in Iowa sweet potato fields. Fronk W. D., Peterson L. E.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 479—481 (англ.)

В борьбе с проволочным червем рода *Melanotus* испытаны суспензии смачивающихся порошков пертана, ЭПН, хлордана (I), альдрина (II), дильдрина (III) и линдана (IV). Наиболее активен IV в дозе 0,6 *кг/га*, ЭПН неактивен. Полив под корни водн. суспензией (ВС) оказался значительно эффективнее внесения тех же инсектицидов в гранулированном виде с удобрениями (приведены кол-ва насекомых на обработанных ВС и гранулированными инсектицидами участках при контроле 101 шт.): I 6 и 61, II 0 и 79, III 11 и 42. Высокоэффективными оказались также 0,25—0,5%-ные эмульсии II, гептахлора и эндрина, после обработки которыми на участках осталось 0—3 насекомых при контроле 60. Фумигация смесью ДД или дибромэтаном хороших результатов не дала. З. Нудельман

54967. Борьба с огородными блошками на ирландском картофеле в Восточной Виргинии. Хофмастер (Flea beetle control on Irish potatoes in Eastern Virginia. Hofmaster R. N.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 530—533 (англ.)

Для борьбы с картофельной блошкой *Epitrix cucumeris* Harr. участки картофеля четырехкратно опрыскивали ДДТ, гептахлором (I), альдрином (II), дильдрином, эндрином и диазиноном (в дозах, по действующему началу, соответственно 0,56, 0,56, 0,56, 0,222, 0,168 и 0,222, 1,12). Все инсектициды значительно снизили повреждения листвы блошками (на 89,8—97,3% от контроля), при этом ДДТ был несколько менее эффективным. Проведенные с этой же целью обработки верхнего слоя почвы I и II (в дозе 2,8 *кг/га*) снизили на 94,2% поврежденность листвы и практически полностью защитили от повреждений клубни картофеля. Опрыскивание листвы не снижало поврежденности клубней. Е. Гранин

54968. Опыты по применению инсектицидов для борьбы с жуками-листоедами. Диссеску, Елиеску (Experimentări cu insecticide pentru combaterea gîndacilor de frunza. Dissescu G., Eliescu G r.), An. Inst. cercetari silvice, 1955, 16, № 1, 559—576 (рум.; рез. русск., франц.)

При борьбе с жуками-листоедами хорошие результаты получены при применении нитроксана (ГХЦГ), гезароля (ДДТ), экатокса, (тиофос) и никотокса (никотин) И. Мильштейн

54969. Применение самолетов повышенной грузоподъемности и органо-синтетических ядов для борьбы с сибирским шелкопрядом. Окунев П. П. В сб.: Достижения науки и передов. опыт в лес. х-ве. Вып. 1. М.—Л., Гослесбумиздат, 1956, 177—188

При авиохим. борьбе с гусеницами сибирского шелкопряда (ГСШ) испытаны арсенаты Ca и Na, ДДТ, кремнефторид и фторид Na, арсенат Ca, ГХЦГ, парижская зелень, эффузан, трихлоркарбазол, хлориндан, метафос (I), тиофос (II). На основании лабор. опытов рекомендованы 10%-ный дуст ДДТ для ГСШ младших возрастов и 20%-ный дуст ДДТ для ГСШ всех возрастов. Необходимы дальнейшие исследования по вопросу пригодности обогащенного ГХЦГ, I и II.

И. Мильштейн

54970. Борьба с личинками, повреждающими початки сладкой кукурузы. Коннелл (Control of larvae infesting sweet corn ears. Connell W. A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 539—542 (англ.)

Против гусениц (Г) *Heliothis zea* (Boddie) и личинок жука (ЛЖ) *Carpophilus lugubris* Murry испытаны эмульсии малатиона (I), альдрина (II) и диазинона (III) в смеси с эмульсией ДДТ и минер. маслом НВО-7 (в дозе 1,68 *кг* ДДТ и 18,9 *л* масла на 1 *га*). Опрыскивание проведено через 2 дня после полного выбрасывания султанов. За 6 и 10 дней до этого растения были опрыснуты только ДДТ и маслом. Учет эффекта показал, что на участке, где применяли III (1,68 *кг/га*), початки повреждались Г и ЛЖ соответственно на 43 и 23%; на участке, обработанном II (1,12 *кг/га*), было 53 и 20% поврежденных початков, а на участке, где

применяли I (0,56 *кг/га*), 63 и 97%. На контрольных участках початки повреждались на 97% Г и на 100% ЛЖ. Е. Гранин

54971. **Борьба с плодожоркой на грушах. Мадсен** (Codling moth control on pears 1954—55. Madsen Harold F.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 467—470 (англ.)

В борьбе с плодожоркой на грушах изучено опрыскивание суспензиями (указаны дозы в *кг/га*): 50%-ного ДДТ (I) 10,3—15,9, 25%-ного диазинона (II) 12,5—16,8, 100%-ной риании (III) 24,9—47,7, 50%-ного метоксихлора (IV) 11,2, 50%-ного ТДЕ (V) 12,5 и 25%-ного Штауффер 1303 (VI) 12,5. I, II, III и IV дали сопоставимые результаты — червивость груш ⩽1%, при зараженности в контроле 59%. II эффективен также против клещей, листовых минеров и червеца. III высокоэффективен против листовых минеров. V и VI менее эффективны — червивость плодов составляла соответственно 4,6 и 2,3%. Ю. Фадеев

54972. **Токсичность малатиона для птиц и их эктопаразитов. Ферман, Уэйнман** (Toxicity of malathion to poultry and their ectoparasites. Furman Deane P., Weinmann C. J.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 447—450 (англ.)

Все 9-месячные цыплята и 12—15-месячные индюшата выживают при погружении в 1%-ную эмульсию малатиона (I). У некоторых цыплят отмечены временные признаки отравления. При погружении в 2%-ный I один из 4 индюшат погиб, а у 2 отмечены временные признаки отравления. 4%-ный I убил всех птиц, включая одного взрослого гуся. Патологич. изменений при вскрытии не обнаружено. Опрыскивание нашестов для птиц 3%-ным I высокоэффективно против вши *Menacanthus stramineus* (Nitz). 1%-ная эмульсия оказалась эффективной лишь на одной из двух обработанных птицеферм. Токсичность обработки терялась в течение 3—5 недель. В лабор. и полевых опытах установлено, что клещ *Argas persicus* (Oken) погибает полностью при обработке 3%-ным I, если он оставался на обработанной поверхности в течение 9 час. сразу после обработки и до 34 час. — через 2—4 недели после обработки. 2%-ный альдрин более эффективен против клеща чем 3%-ный I. Клещ *Dermanyssus gallinae* (DeG.) полностью погибал при обработке помещений 3%-ным I. Эта конц-ия бралась для обработки против *A. persicus* и вдвое превышала необходимую для *D. gallinae*. Ю. Фадеев

54973. **Токсичность пестицидов для *Typhlodromus fallacis*** (Gar.) **Ристич** (Toxicity of pesticides to Typhlodromus fallacis (Gar.) Ristich S. S.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 511—515 (англ.)

Изучена токсичность для хищного клеща Typhlodromus fallacis, 17 инсектицидов, 5 акарицидов и 9 фунгицидов. Наиболее токсичны из инсектицидов фосфорорганич. соединения и аналоги ДДТ. Риания, дильдрин и арсенат Pb менее токсичны. Наиболее токсичным акарицидом является ДМК; хлорбензилат, 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилкарбинол и овекс менее токсичны, последние два — овицидны. Наименее токсичен арамит. Из числа фунгицидов наиболее токсична для личиночных стадий и овицидна S. Фенилмеркуртриэтаноламмонийлактат наиболее токсичен для взрослых клещей. Карбаматы, глиодин, фербам и каптан умеренно токсичны. Ю. Фадеев

54974. **Биология клеща *Penthaleus major* и борьба с ним на злаках. Чада** (Biology of the winter grain mite and its control in small grains. Chada Harvey L.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 515—520 (англ.)

Опрыскивание всходов злаков фосфорорганич. инсектицидами (указаны дозы в *кг/га*): паратион (I) 0,14—0,28, систокс 0,56, ТЭПФ (II) 0,14—0,28, метацид 0,28 и малатион 0,28 — дают высокий эффект в борьбе с клещем *Penthaleus major* (Dugés). Хорошие результаты показали также органич. производные серы, овекс 0,56, арамит 0,56 и сульфенон 0,37—0,56. Хлорбензилат, (0,28 *кг/га*) значительно менее эффективен. В полевых опытах опрыскивание I или II в дозе 0,28 *кг/га* защищает злаки от клеща в течение всего сезона. Изучена и описана биология клеща. Ю. Фадеев

54975. **Новые высокотоксичные для насекомых вещества. Золотарев Е. Х.**, Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 5, 59

Металлоциклические соединения—препараты МГУ-22, МГУ-32 и МГУ-132 — обладают контактными инсектицидными свойствами. МГУ-22 и МГУ-32 по токсичности для имаго и личинок комнатных мух, амбарного долгоносика и блох близки к ДДТ. Согласно ориентировочным опытам, препараты мало токсичны для теплокровных животных. Л. Бочарова

54976. **Фумигация почвы перед посадкой деревьев для уничтожения цитрусовой нематоды. Бейнс, Фут, Мартин** (Fumigate soil before replanting to control citrus nematode. Baines R. C., Foote F. J., Martin J.P.), Calif. Citrograph, 1956, 41, № 12, 427, 448—451 (англ.)

Почву, на которой росли цитрусовые, перед вторичным засаживанием необходимо обрабатывать фумигантами для уничтожения нематод *Tylenchulus semipenetrans*, грибов *Phytophthora* sp. и др. Для обработки применяют CS_2, хлорпикрин (I), вапам (II), телон (90—93%-ный 1,3-дихлорпропен) и ДД. В-ва рекомендуют вносить ранней зимой. Перед обработкой почва должна быть разрыхлена на глубину 30—35 *см*. В-ва вносятся на глубину 25—35 *см* в дозах, зависящих от типа и структуры почвы и глубины расположения корней растения (в *л/га*): препараты дихлорпропена 235—2256; CS_2 2895; I 1232 *кг/га*; II 473 (с последующим поливом почвы). Все в-ва проникают в почву в виде паров, за исключением II, который растворим в воде. Между обработкой и посадкой деревьев должно пройти 3—6 месяцев, Пребывание на обработанной земле некоторое время опасно для теплокровных. Лучшие результаты при борьбе с *T. semipenetrans* показал II при внесении на глубину 120—210 *см*. К. Швецова-Шиловская

54977. **Влияние обработки почвы инсектицидами на мезофауну пахотного слоя. Баринг** (Die Wirkung insektizider Ganzflächenbehandlung auf die Mesofauna des Ackerbodens. Baring H. H.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land-und Forstwitrsch., 1956, № 85, 60—65 (нем.)

После обработки почвы инсектицидами: линдан, линдан + ДДТ, ГХЦГ и Е-605, взятыми в дозе 150 *кг/га*, общая численность клещей *Trombidiformes*: *Tectocepheus velatus*, *Eupodidae*, *Rhagidiidae* и *Tydeidae* резко снижается, а в дальнейшем наблюдается избирательное действие инсектицидов. Повторное заселение обработанных делянок не наблюдалось в течение 4 лет. Т. Волчанецкая

54978. **Использование затенения и инсектицидов при изучении распространения вирусов. Уаггонер, Кринг** (Use of shade tent and insecticides in studies of virus spread. Waggoner Paul E., Kring James B.), Phytopatology, 1956, 46, № 10, 562—563 (англ.)

Кол-во персиковой тли *Myzus persicae* (Sulzer) на картофеле при затенении его растущим совместно табаком больше, чем в открытом поле. При большой численности тлей более широко распространен картофельный вирус *Y*, что желательно при изучении последнего. Опрыскивание растения суспензиями ДДТ 1,21% и дилана (I), 1,36% или их смесью эффективно против грызущих насекомых, но не снижает численности тлей. При необходимости уничтожения тлей хо-

роший эффект дает добавка к ДДТ и I малатиона 0,6%. Распространение вируса Y не повышается, если опрыскивание ДДТ ведется в направлении от больных к здоровым растениям, т. е. распространения вируса механич. путем не происходит. Ю. Фадеев

54979. **Изучение инсектицидной устойчивости комнатных мух из Японии и Окинавы.** Байерс, Уилер, Блейксли (A study of insecticide resistance in house flies of Japan and Okinawa. Byers G. W., Wheeler C. M., Blakeslee T. E.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 556—557 (англ.)

Определена сравнительная устойчивость комнатных мух *Musca domestica* L., собранных в 5 различных районах Японии, к ДДТ, линдану (I), дильдрину (II) и малатиону (III). В двух из этих районов для борьбы с мухами в течение около одного года использовали ДДТ и I (или ГХЦГ), а в остальных — только ДДТ. Чувствительность мух определяли путем индивидуального местного нанесения инсектицидов, растворенных в ацетоне. Мухи из всех районов оказались умеренно устойчивыми к ДДТ и высокочувствительными к II и III. Мухи, собранные в районах, где использовали I или ГХЦГ, были в 10 раз устойчивее к I, чем мухи, собранные в других районах. Е. Гранин

54980. **Механизация процесса фумигации цитрусовых культур.** Немсадзе В. Н., Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтроп. культур, 1956, № 2, 69—78

Применение машины ФЦН-1 при фумигации цитрусовых культур дало хорошие результаты при борьбе с японской палочковидной щитовкой и цитрусовым восковым червецом. Приведены описание и технологич. схема работы фумигатора ФЦН-1. И. Мильштейн

54981. **Лабораторный метод биологического испытания инсектицидных препаратов для опрыскивания, используемых в борьбе с лесными насекомыми.** Секрест (A laboratory method for biological testing of insecticide sprays used in forest insect control. Secrest J. P.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 555—556 (англ.)

Нимфу таракана *Periplaneta americana* (L.) экспозируют на остатках инсектицидов, полученных при опрыскивании стеклянных поверхностей (чашки Петри, плоские пластины) или веточек растений (для контактирования с насекомыми веточки после опрыскивания помещают в стеклянные кристаллизаторы). Опрыскивание можно проводить в полевых условиях и в лаборатории. Е. Гранин

54982. **Содержание меди в устойчивых и чувствительных комнатных мухах.** Рингел (The copper content of resistant and susceptible house flies. Ringel Samuel J.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 569—570 (англ.)

Поскольку энзим тирозиназа, ассоциируемый с пигментацией покровов артопод, содержит в своем составе Cu, а устойчивые комнатные мухи более глубоко пигментированы, чем чувствительные, то возникло предположение, что путем определения Cu в мухах можно судить о колич. содержании в них тирозиназы. Результаты анализов показали отсутствие различия в содержании Cu у устойчивых и чувствительных мух, однако самки у обоих штаммов содержали Cu меньше, чем самцы. Е. Гранин

54983. **Опасность применения пестицидов для диких животных. Часть I.** Коттам (Chemical controls in relation to wildlife. Part I. Cottam Clarence), Virginia Wildlife, 1956, **17**, № 10, 12—13, 22, 23 (англ.)

Установлены большие потери уток и другой водоплавающей дичи при наземном и авиаопрыскивании препаратами (дозы в *кг/га*): альдрин 0,13, дильдрин 0,56, токсафен 1,68 и хлордан 1,12. Черный дрозд гибнет от паратиона 0,45. Наиболее опасен для рыб токсафен. Дильдрин и линдан полностью уничтожают рыб в дозе 1,12 *кг/га*, ТЕПП и паратион наименее опасные для рыб, гексахлоран безвреден, но влияет на вкусовые качества рыбы при варке. Указано на потери рыб от попадания инсектицидов в водоемы с потоками воды с обработанных инсектицидами полей. Л. Б.

54984. **Изыскание сельскохозяйственных фунгицидов. I Трихлорметил тиолсульфонаты.** Уленбрук, Компанс, Хёйсман (Investigations on agricultural fungicides. I. Trichloromethyl thiolsulphonates. Uhlenbroek J. H., Koopmans M. J., Huisman H. O.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 2, 129—146 (англ.)

Изучены методы получения и токсичность для грибов и зеленых растений соединений общей ф-лы RSO_2-$SCCl_3$ (I). Синтез I осуществлен действием перхлорметилмеркаптана (II) на соли сульфиновых к-т (III) 4 методами. А. К р-ру 1 моля Na-соли III в сухом C_6H_6 или петр. эфире добавляют 1,1 моля II, смесь нагревают 3 часа. Б. 1 моль Na-соли III растворяют в воде, добавляют немного $NaHCO_3$ и 1,1 моля II, смесь встряхивают несколько минут. В. К неочищ. р-ру 1 моля Na-соли III добавляют 0,95 молей II, смесь встряхивают несколько минут. Г. Если III содержит свободную карбоксильную группу, в-во растворяют, в присутствии 1 эквивалента NaOH и добавляют II. Фунгитоксичность (ФГ) I определена на *Fusarium culmorum*, фитотоксичность (Ф) — опрыскиванием молодых бобовых растений и настурций 5%-ным и 10%-ным р-рами I в ацетоне, взятыми в кол-ве 10 *мл* на 1000 *см*² поверхности листьев. Приведены: R, метод получения, выход для А, Б и Г, считая на III, для В — считая на сульфохлориды, т. пл. в °C (р-ритель) $n^{20}D$, ФГ (доза в *мг/л*, тормозящая на 50% спорообразование гриба), Ф — для нетоксичных (НФ), слаботоксичных (СФ), токсичных (Ф), C_6H_5, —, —, масло, 1,6006, 1—0,315, Ф; 1-$C_{10}H_7$, Б, 87, 72—73 (петр. эф.), —, 1—0,315, Ф, C_4H_3S, Б, 97, масло 1,6190, 1—0,315, Ф, 4-$CH_3C_6H_4$, АБ, 57, 65—66, (бзл.), —, 1—0,315, Ф; 4-FC_6H_4, А, 72, масло, т. кип. 110—120/0,01 *мм*, —, —, 1—0,315, Ф; 4-ClC_6H_4, Б, 77, 56—58 (петр. эф.), —, 1—0,315, Ф; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, Б, 82, 96—97 (петр. эф.), —, 1—0,315, Ф; 2-$NO_2C_6H_4$, А, 69, 76—78, (бзл.), —, < 0,315, Ф; 3-$NO_2C_6H_4$, Б, 75, 63—64, (—), —, 1—0,315, —; 4-$NO_2C_6H_4$, Б, 82, 90—92, (бзл.), —, <0,315, Ф; 4-NCC_6H_4, Б, 95, 97—99 (—), —, <0,315, Ф; 4-$CH_3OC_6H_4$ А, 61, 51—53, (петр. эф.), —, <0,315, Ф; 4-$HCCH_2CH_2$-OC_6H_4, Б, 79, 61—63, (—), —, <0,315, Ф; 4-$C_2H_5OC_2$-$H_4OC_6H_4$, Б, 82, 70—71 (водн. сп.), —, <0,315, СФ; 4-$C_2H_5OC_2H_4OC_2H_4OC_6H_4$, В, 60, 40—50 (водн. сп.), —, <0,315, СФ; бензодиоксан-5-, Б, 82, 85—86, (сп.), —, <0,315, СФ, OCH_2—CH_2O—CH_2—CH-CH_2—O—C_6H_4, А, 85,77—78, (бзл. + петр. эф.), —, 1—0,315, НФ; 4-$HOOCCH_2OC_6H_4$, Г, 90, 140—141 (этилацетат + петр. эф.), —, 3,15—1, —; 4-C_2H_5-$OOCCH_2OC_6H_4$, Б, 78, 57—58 (—) —, <0,315, Ф; 2-$HOOCC_6H_4$, Г, 99, 165 разл. (бзл.) —, 10—3,15, СФ; 3-$HOOCC_6H_4$, Г, 93, 167—71 разл. (—), —, 1—0,315, Ф; 4-$HOOCC_6H_4$, Г, 94, 191—2 разл., (—) —, 1—0,315, НФ; 2-$CH_3OOCC_6H_4$, Б, 82, 128—132, (петр. эф.), —, 1—0,315, СФ; 3-$CH_3OOCC_6H_4$, Б, 82, 73—76, (петр. эф.), 1—0,315, Ф; 4-$CH_3OCCC_6H_4$, Б, 100, 104—7 (петр. эф.) —, 1—0,315, Ф; 4-$NaCCCC_6H_4$, —, —, —, (—), — 3,15—1, Ф; 4-HO-3-$HOOCC_6H_3$, Г, 83, 146—148, (бзл.), —, 1—0,315, Ф; 4-$C_2H_5OCCCH_2C_6H_4$, Б, 77, масло, (—), 1,5696, 1—0,315, Ф; 4-$HOCCC_2H_4C_6H_4$, Г, 89, 119—122, (бзл.+ петр. эф.), —, 0,315, СФ; 4-$HOOCCHCHC_6H_4$, Г, 75, —, 189—190, (этилацетат) —, < 0,315, СФ; 2-$CH_3CONHC_6H_4$, Б, 57, 87—88 (бзл.+ петр. эф.), —, 1—0,315, Ф; 3-$CH_3CONHC_6H_4$, Б, 89, 124—125, (бзл.+ петр. эф.), —, < 0,315, СФ;

4-$CH_3CONHC_6H_4$, B, 89, 155—156, (бзл.), —, 1—0,315, НФ; 4-$CH_3CON(CH_3)C_6H_4$, B, 59, 123—124 (сп.),—, 1—0,315, НФ; C_4H_9, A, 65, масло, т. кип. 126—130 (2 *мм*), (—), —, 1—0,315, Ф; $ClCH_2CH_2$ B, 30, масло, т. кип. 134—136 (4 *мм*) (—), —, 1—0,315, Ф; $C_6H_5OC_2H_4$, B, 45, масло, т. кип. 122—127 (1 *мм*), (—), —, <0,315, Ф; $C_2H_5OC_2H_4OC_2H_4$, B_4, 41, масло, (—), —, <0,315, Ф; $C_6H_5OC_2H_4$, B, 88,107—109, (CH_3OH)—, < 0,315, НФ; 2,4-$Cl_2C_6H_3OC_2H_4$, B, 62, 109—110, (этилацетат), —, <0,315, НФ; 2-$NO_2C_6H_4OC_2H_4$, Б, 80, 97—99, (водн. сп.), —, 1—0,315, СФ. Исходные III получены восстановлением соответствующих сульфохлоридов водн. щел. р-рами Na_2SO_3. С. Иванова

54985. **Предохранение урожая химической дезинфекцией. Линнасальми** (Koetamme varmistaa terveen sadon kemiallisella desinfioinnilla. L i n n a s a l m i A n n i k k i), Puutarha, 1956, № 9, 364—365 (финск.)

Сообщается об осенней дезинфекции теплиц. Последовательно производится уборка остатков растений, мытье помещения сильной струей воды (или дезинфекция сжиганием серы, 1—3 *кг* на 100 *м*³, или обработкой 2%-ным р-ром CH_2O или смесью из 2 *л* CH_2O и 400 *г* $KMnO_4$ на 100 *м*³) и обработка почвы. При отсутствии в теплице опасных болезней можно применять тиурамовые препараты. Хорошие результаты, напр. против ризоктонии, получены также с пентахлорнитробензолом. Вирусные болезни уничтожают прогреванием почвы. М. Тойкка

54986. **Фомоз моркови и меры борьбы с ним. Пименова А. С.,** Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 5, 36—38

Фомоз — опасная болезнь моркови (М), вызываемая грибом *Phoma Rostrupi*. Он поражает М во время всего периода развития. Описана биология развития фомоза. Предложены профилактич. меры борьбы с ним. Рекомендована правильная подготовка семенников М к хранению, обработка семенников-маточников М 50%-ным тетраметилтиурамдисульфидом (I) и опрыскивание ботвы в период вегетации 2%-ной суспензией I. Е. Андреева

54987. **Влияние фунгицидов на созревание плодов при развитии пятнистости и ранней гнили яблок. Уэйд, Уорд** (The influence of fungicides and fruit maturity on the development of ripe spot and target rot of apples. W a d e G. C., W a r d J. R.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1956, 22, № 3, 198—203 (англ.)

В борьбе с *Gloeosporium album* Osterw. испытаны тирам (I), каптан (II), дихлон, фербам, известково-серные препараты, смесь глиоксалидинов, фенилмеркурхлорид, нирит (динитророданбензол), фенантренхинон. I и II при применении в начале созревания яблок дают хорошие результаты, однако необходима дополнительная обработка фунгицидами для предотвращения развития болезни в период хранения. Применение фунгицидов задерживает созревание плодов. Это способствует возникновению поздней инфекции, так как раннее созревание плодов сильно снижает потерю урожая от болезней в период хранения. Е. Андреева

54988. **Сохранение способности семян риса к прорастанию с помощью фунгицидов. Падманабхан** (Preserving viability of rice seeds with fungicides. P a d m a n a b h a n S. Y.), Indian Phytopathol., 1956, 9, № 1, 44—47 (англ.)

В качестве протравителей семян риса испытаны аразан, агрозан, фигон, спергон, купросид (I) и ааграно, взятые в кол-ве 1 ч. на 250, 500 и 750 ч. семян. Лучшая эффективность отмечена для I (1 *г* на 500 *г* семян). Е. Андреева

54989. **Борьба с опасной болезнью риса опрыскиванием фунгицидами. Падманабхан, Гангули, Чандвани** (Control of the blast disease of rice with spray fungicides. P a d m a n a b h a n S. Y., G a n g u l y D., C h a n d w a n i G. G.), Indian Phytopathol., 1956, 9, № 1, 15—22 (англ.)

В борьбе с *Piricularia oryzae* (Cav.), вызывающей заболевание риса в Индии, испытаны бордосская жидкость (I), перенокс (II), куперзан (III), дитан (IV), веткол. Применение препаратов проведено методом опрыскивания в полевых условиях. 4-кратная обработка растений I (соотношения компонентов смеси 5—5—50 и 2,5—3,5—50), а также II, III и IV, взятыми соответственно в конц-ии 0,3, 0,5 и 0,2%, снижает инфекцию и увеличивает урожай культуры. 2-кратное опрыскивание I (5—5—50) также эффективно. Применение спец. наконечников снижает стоимость опрыскивания. Е. Андреева

54990. **Полевые опыты по применению новых препаратов для борьбы с насекомыми на хлопчатнике в Таллуле, Луизиана, в течение 1955 г. Пфриммер, Гейнс** (Field tests with new materials against cotton insects at Tallulah, Louisiana during 1955. P f r i m m e r T. R., G a i n e s R. C.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 5, 712—713 (англ.)

Приведены результаты полевых испытаний препаратов: хлортион, Байер L 13/59, Байер 17147, стробан, токсафен, ДДВП, эндрин и дильдрин, в борьбе с вредителями хлопчатника. Ю. Фадеев

54991. **Устойчивость и инактивация гербицидов типа 2,4-Д в почве. Рамарао** (Hormone type of herbicides-persistence and inactivation in the soil (review). R a m a r a o G.), Andhra Agric. J., 1956, 3, №1, 21—26 (англ.)

Обзор литературных данных по устойчивости 2,4-Д, 2М-4Х и 2,4,5-Т в различных почвах и при разных т-рах. Библ. 38 назв. К. Бокарев

54992. **Химическая борьба с *Cirsium arvense* Scop. Гранстрём** (Chemical control of Cirsium arvense Scop. G r a n s t r ö m B i r g e r), Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1954 (1955), 21, 281—285 (англ.)

Опрыскивание солями 2,4-Д сильнее действует на бодяк, чем опрыскивание солями и эфирами 2М-4Х и эфирами 2,4-Д и 2,4,5-Т. Наиболее подходящее время обработки — период перед цветением, когда кол-во резервных углеводородов в растении минимально. К. Бокарев

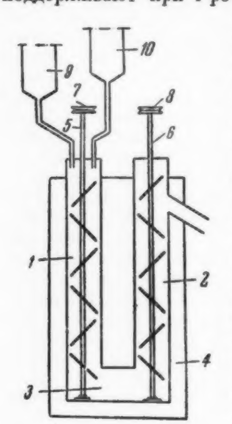
54993. **Успехи в борьбе с сорняками с помощью препаратов для опрыскивания. Маттьюс** (Developments in weed control by sprays. M a t t h e w s L. J.), Dairyfarm. Annual, 1956, Palmerston North, N. Z. (1956), 167—169. Discuss. 169—170 (англ.)

Описано применение 2,4-Д, 2М-4Х, 2-метил-4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксимасляной к-т и далапона для борьбы с сорняками в Новой Зеландии. К. Бокарев

54994 П. **Процесс получения чистых хлорированных инсектицидов, исходя из хлораля** (Procédé de préparation d'insecticides chlorés purs à partir du chloral) [Etat Français représenté par M. le Ministre de la Défense Nationale et dés Forces Armées]. Франц. пат. 1116299, 7.05.56

Процесс непрерывного получения хлорированных инсектицидов на основе хлораля состоит в пропускании смеси реагентов через два или больше U-образных реактора, соединенных последовательно и поддерживаемых при постоянной или различной т-ре. Один из реакторов изображен на рис., где *1*, *2* и *3* обозначают части U-образного реактора, сделанного из металла, устойчивого к действию H_2SO_4 (I) (ферросилиций, сталь или спец. сплав). Реактор помещен в термостат *4*, *5* и *6* мешалки, *7* и *8* приводы к мотору, а *9* и *10* мерники. Пример. Получение ДДТ. Смесь 1 моля хлораля и 2 молей хлорбензола (3—5% избытка) подают в реактор из мерника *9*, а I (99—100%) в кол-ве 5,5—6 ч. по ве-

су на 1 ч. хлораля — из *10*. Обе жидкости предварительно охлаждают и вводят одновременно. 1-й реактор поддерживают при т-ре ~10°, а 2-й при т-ре 25—30°. Лучше предварительно наполнить 1-й реактор на 1/3 его объема I. Р-ция начинается тотчас же и жидкость с суспендированными в ней кристаллами продукта постепенно проходит по ответвлению *11* во 2-й реактор. Время протекания реакционной смеси через оба реактора ~3 час. Кристаллич. кашу подают в центрифугу для отделения к-ты от кристаллов, которые затем суспендируют в воде, фильтруют, промывают водой и сушат. Кристаллы суспендируют в воде, содержащей небольшое кол-во $CaCO_3$. Тонкокристаллич. нейтрализованный продукт, почти не маслянистый на ощупь (выход 82—85%, считая на хлораль), промывают метиловым или этиловым спиртом, причем теряется ~10—12% в-ва. Продукт получается очень чистым. К-ту декантируют, отделяют от плавающей на ее поверхности густой вязкой массы, содержащей смесь различных изомеров ДДТ, аналогичную смеси, удаляемой спиртом. Смесь промывают и прибавляют 80% кизельгура или другого нейтр. или активного носителя. Отработанную к-ту, содержащую 92—93% I, после добавления олеума снова употребляют для следующего цикла, а непригодную для получения ДДТ можно применять для произ-ва суперфосфата или аммиачных удобрений. К. Бокарев



54995 П. Препарат для уничтожения вредителей (Tuholaisia tappava aine) [Pest Control Ltd.]. Фин. пат. 27970, 10.10.55

Инсектицидный препарат содержит соединение общей ф-лы: $(RO)(R'O)P(O)SC_2H_4S(O)R''$, где R, R' и R'' являются алкильными группами, содержащими ⩽4 атома С (лучше 3 атома С). Препарат может содержать также твердый или жидкий р-ритель или разбавитель.

М. Тойкка

54996 П. Способ получения диалкиловых эфиров сультам-N-фосфорных или сультам-N-тиофосфорных кислот. Фейхтингер, Туммес (Verfahren zur Herstellung von Sultam-N-phosphorsäuredialkylestern oder Sultam-N-thiophosphorsäuredialkylestern. Feichtinger Hans, Tummes Hans) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 930210, 11.07.55

Получение пестицидов общей ф-лы $RSO_2N—PO(OR')_2$ или $RSO_2N — PS(OR')_2$, где R — нормальный или разветвленный углеводородный мостик с 3—6 атомами С, а R' — CH_3 или C_2H_5, обработкой щел. соли соответствующего сультама $RN(M)SO_2$ (М — щел. металл) диметиловым или диэтиловым эфиром хлор- или хлортиофосфорной к-ты при 20—80° предпочтительно в среде инертного органич. р-рителя (бзл., эф., диоксана). Так, к р-ру 37 *г* CH_3ONa в 1000 *мл* абс. CH_3OH добавляют 67,5 *г* α-метил-γ-пропансультама, отгоняют р-ритель в вакууме и белый остаток Na-сультама обрабатывают 1000 *мл* абс. C_6H_6 до получения тонкой суспензии, которую при 50° медленно по каплям обрабатывают 86 *г* $ClPO(OC_2H_5)_2$. После 2-часового перемешивания отгоняют C_6H_6 на водяной бане и остаток нагревают в высоком вакууме при 150° до прекращения дистилляции. В результате получают 130,5 *г* α-метил-γ-пропансультам-N-диэтоксиоксифосфина $O_2SCH(CH_3)CH_2CH_2NPO(OC_2H_5)_2$, бесцветное масло со слабым запахом, d_4^{27} 1,2689, $n^{20}D$ 1,4665. Аналогично получен δ-бутансультам-N-диэтоксиоксифосфин $O_2SCH_2CH_2CH_2CH_2NPO(OC_2H_5)_2$. Я. Кантор

54997 П. Пестицид. Жизен, Марго (Schädlingsbekämpfungsmittel. Gysin Hans, Margot Alfred) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 947208, 9.08.56

Для борьбы с вредными насекомыми применяют эфиры фосфорных к-т общей ф-лы $RXP(=X^3)(X^1R^1)X^2R^2$ (I), где R — X — остаток енольной формы гетероциклич. кетона или тиокетона; R^1 и R^2 — алкил, алкенил, алкоксиалкил, алкилтиоалкил, галоидалкил; X^1, X^2 и X^3 — O- или S-атомы. Перечислены 1-(α-пиридил)-(3-метилпиразолил-5)- и (4-метилтиазолил-2)-диметилфосфат; (3-метилпиразолил-5)-; (1-изобутил-3-метилпиразолил-5)-; (1-фенил-3-метилпиразолил-5)-; (2,6-диметилпиридил-4)-, т. кип. 118—120°/0,2 *мм*; (2,4-диметилпиримидил-6)-, т. кип. 122—124°/0,2 *мм*; (2-пропил-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 128—130°/0,06 *мм*; (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 123—126°/0,03 *мм*; (2-бутил-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 125—127°/0,02 *мм*; (2-амил-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 140—143°/0,2 *мм*; (2-фенил-4-метилпиримидил-6)-, (2-метилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 152—154°/0,05 *мм*; (2-этоксиэтилпиримидил-6)-, т. кип. 145—147°/0,3 *мм*; (6-метил-пиранон-2-ил-4)-диэтилфосфаты; (2,4-диметилпиримидил-6)-; (2-этил-4-метилпиримидил-6)- и (2-пропил-4-метилпиримидил-6)-диизопропилфосфаты; (2,6-диметилпиридил-4)-; (2,4-диметилпиримидил-6)-, (2-пропил-4-метилпиримидил-6)-; (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)- и (2-фенил-4-метилпиридил-6)-дибутилфосфаты; (2-этил-4-метилпиримидил-6)-ди-(2-этилгексил)-фосфат; (1-этил-3-метилпиразолил-5)-; (1-изопропил-3-метилпиразолил-5-; (1-аллил-3-метилпиразолил-5)-; (1-циклогексил-3-метилпиразолил-5)-; (1-фенил-3-метилпиразолил-5)-; (1-бензилпиразолил-5)-; (3-метил-1,2-оксазолил-5)-; (4-метилтиазолил-2)-; (3-этилтриазолил-5)-, (2-пропил-4-метилпиримидил-6)-; (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 99—101°/0,04 *мм*; (2-бутил-4-метилпиримидил-6)-; (2-амил-4-метилпиримидил-6)-; и (2-этилмеркаптоэтил-4-метилпиримидил-6)-диметилтиофосфаты; (3-этил-дигидрофуранон-2-ил-4)-; (пиразолил-5)-; (3-метилпиразолил-5)-; (1-изопропил-3-метилпиразолил-5)-; (1-фенил-3-метилпиразолил-5)-; • (1-метил-дигидропиразолон-5-ил-3)-; (пиридил-2)-; (4,6-диметилпиридил-2)-; (пиридил-3)-; (2,6-диметилпиридил-4)-; (2,4-диметилпиримидил-6); (2-этил-4-метилпиримидил-6)-; (2-пропил-4-метилпиримидил-6)-; (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-; т. кип. 92—94°/0,02 *мм*; (2-бутил-4-метилпиримидил-6)-; (2-амил-4-метилпиримидил-6)-; (2,4-диметил-5-этилпиримидил-6)-; (2,4-диметил-5-аллилпиримидил-6)-; (2-метилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-; (2-этилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-, т. кип. 150—153/0,15 *мм*; (2-изопропилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-; (2-аллилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-; (2-этоксиэтил-4-метилпиримидил-6)-; (2-этилмеркаптоэтил-4-метилпиримидил-6)-; (2-циклогексилоксиэтил-4-метилпиримидил-6)- и S-(4-метилтиазолил-6)-диэтилтиофосфаты и (2,6-диметилпиридил-4)-диизопропилтиофосфат. I применяют в виде дустов, суспензий, эмульсий, р-ров и аэрозолей. В качестве наполнителей для дустов применяют отмученный мел, известняк, каолин, бентонит, болюс, MgO, кизельгур, H_3BO_3, $Ca_3(PO_4)_2$, древесную и корковую муку и др. В качестве р-рителей применяют керосин и др. нефтяные фракции, метилнафталины (II), ксилолы (III), трихлорэтилен, тетрахлорэтан, хлористый этилен, бензин и хлорбензол. Р-ры в р-рителях с высокой т-рой кипения применяют для пропитки дерева, а в

р-рителях с низкой т-рой кипения — для пропитки упаковочных материалов. $CFCl_3$ и CF_2Cl_2 использованы для получения аэрозольных р-ров. В качестве эмульгаторов применяют катионоактивные в-ва (четвертичные аммониевые соединения), анионоактивные в-ва (мыла, казеинаты, моноэфиры алифатич. сульфокислоты и алкилароматич. сульфокислоты) и неионогенные эмульгаторы (высокомолекулярные продукты конденсации окиси этилена). В концентраты эмульсий могут быть добавлены р-рители (ацетон, спирты, циклогексанон, C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, II, III, алкилнафталины, эфиры фталевой к-ты, минер. и растительные масла). I могут применяться в приманках с сахаром. В качестве растекателей и прилипателей добавляют жирные к-ты, натуральные и искусств. смолы, смачивающие в-ва, клей, казеин, альбумин крови, сульфитный щелок или альгинаты. I могут применяться в смесях с другими инсектицидами (ДДТ, γ-ГХЦГ, ГЭТФ, ТЭПФ, хлорированный камфен, 1,2,4,5,6,7,10,10-октахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроиндан, 5,5-диметилдигидрорезорцин-диметилкарбамат), бактерицидами, (хлорированные фенолы или четвертичные аммониевые соединения) и фунгицидами (препараты S, хлорокись Cu, бордосская жидкость, флориды).

А. Грапов

54998 П. Способ использования трихлорметилтиоцианата в качестве паразитоцидного средства. Олин (Process for using trichloromethyl thiocyanate as a biocide. Olin John F.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2722478, 1.11.55

Для уничтожения нематод, грибков, бактерий и растений их подвергают действию летальных конц-ий трихлорметилтиоцианата.

Ю. Вендельштейн

54999 П. Обработка растений с целью уничтожения возбудителей болезней. Хакман (Behandlung von Pflanzen zwecks Bekämpfung von Krankheitserregern. Hackmann) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 940554, 22.03.56

Для борьбы с грибковыми и бактериальными заболеваниями растений применяют водорастворимые формы соединений с общими ф-лами: $R^2YNC(S)NR'X$, $YN=C(SX)-NR^1R^2$ и $R^2N=C(SX)NR^1Y$, где X-ацил, Y, R^1 и R^2 — H или алкил. Обработка томатов (T) водн. р-рами ацетил-(I) и триацетилтиомочевины ($NH_2C(S)NHCCCH_3CH_3CONHC(S)NHCOCH_3$) в конц-ии 0,1—0,4% и N-хлорацетил-N′-хлорфенил- и N-валероил тиомочевины в конц-ии 0,05% подавили через 14 дней рост спор *Cladosporium fulvum* соответственно на 72—100, 60—100, 80 и 80%. Трихлорацетилтиомочевина (II) (т. пл. 145—146° из сп.) получена нагреванием 1 моля $(CCl_3CO)_2O$ с 1 молем $NH_2C(S)NH_2$ в C_6H_6. 0,5%-ный р-р II с добавкой 0,1% алкилсульфата натрия при расходе 80 *мл/м²* полностью подавляет рост *Colletotrichum Lindemuthianum* на бобах *Phaseolus vulgaris* L. и на 80% — рост спор мучнистой росы яблони. Хлоргидраты I и II в конц-ии 0,3% полностью подавляют *Pseudomonas* на T, не оказывая фитотоксич. действия; хлоргидрат I в конц-ии 0,3% подавляет 80% *Septoria apii graveolentis* на сельдерее. Обработка огурцов 0,3%-ным водн. р-ром хлоргидрата S-карбэтоксиизотиомочевины (III) предохраняет их от отмирания при заражении спорами *Fusarium*. Введение 0,02%-ного водн. р-ра III в отверстие в стволе вяза или полив почвы 0,1%-ным р-ром III предохраняет деревья от отмирания при заражении спорами *Ceratostomella ulmi*. Хлоргидрат S-бензоилизотиомочевины, кроме гермицидного, обладает также инсектицидным действием.

А. Грапов

55000 П. Гербицидные составы, содержащие N-1-нафтилфтальаминовую кислоту. Смит, Фелдман, Стоун (N-1-naphthylphthalamic acid herbicidal compositions. Smith Allen E., Feldman Albert W., Stone Gracie M.), [United States Rubber Co.]. Пат. США 2736647, 28.02.56

Для предотвращения передвижения N-1-нафтилфтальаминовой к-ты (I) вглубь почвы предложено добавлять к I органич. к-ты, растворимость которых при 15° <0,2%. К таким к-там относятся алифатич. к-ты, содержащие 8—24 С-атомов (каприловая, 2-этилгексановая, пеларгоновая, каприновая, ундециловая, лауриновая, тридециловая, миристиновая, пентадециловая, пальмитиновая, маргариновая, стеариновая (II), арахидиновая, бегеновая, карнаубовая, олеиновая, ундециленовая, брассидиновая, линолевая и линоленовая), алициклич. к-ты, напр. смоляные к-ты (III) (абиетиновая (IV), изомерные ей сапиновая и пимаровая, дегидроабиетиновая, диспропорционированная абиетиновая, дегидрогенизированная абиетиновая, димеризованная и полимеризованные абиетиновые), и ароматич. к-ты, напр. *о*-, *м*- и *п*-алкилбензойные к-ты, имеющие 2-18 С-атомов в алкильном радикале, прямом или разветвленном, N-алкилфтальаминовые к-ты или моноалкильные эфиры фталевой к-ты с 1—18 С-атомами в прямом или разветвленном алкильном радикале. Отношения кол-в этих к-т в гербицидных препаратах к кол-ву I находятся в пределах от 1 : 5 до 5 : 1, предпочтительно в пределах 1 : 3—3 : 1. Смеси можно готовить любым способом и применять в виде эмульсий, суспензий, дустов или аэрозолей. Можно бицидом, содержащим только I, выщелачивается добавлять удобрения, фунгициды, инсектициды и почвенные кондиционеры. Примеры. 1. Водн. р-р равных частей Na-солей I и IV подкисляют HCl. Смесь к-т сушат и смешивают с 4 ч. диспергатора. Из почвы, обработанной таким препаратом, выщелачивается только 16% I, тогда как из почвы, обработанной гербицидом, содержащим только I, выщелачивается 80% в-ва. 2. К 15 ч. расплавленной II прибавляют 5 ч. I и 1 ч. диспергатора. Смесь перемешивают, охлаждают и растирают. 3. 48 ч. I и 48 ч. *п-трет*-бутилбензойной к-ты (V) смешивают с ацетоном (VI) и VI отгоняют. Остаток растирают с 4 ч. эмульгатора. V можно заменить равным кол-вом N-додецилфтальаминовой к-ты или монокаприлового эфира фталевой к-ты. 4. Смесь (в ч.): фталевого ангидрида 26, α-нафтиламина 24, III 20 и VI нагревают и к ней добавляют талька 25 и эмульгатора 5. VI отгоняют и остаток растирают. Вместо III можно брать 20 ч. II.

К. Бокарев

55001 П. Гербицидные составы, содержащие алифатически замещенные метилмочевины, и методы их получения. Серл (Aliphatic substituted methyl urea herbicidal compositions and methods. Searle Norman E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733988, 7.02.56

Гербицидные составы содержат в качестве действующего начала 1 или несколько полизамещ. мочевин с общими ф-лами: $R(CH_3)NCONH(CH_3)$ (I) и $RNHCONR'(CH_3)$ (II), где R — ациклич. алифатич. радикал, содержащий 2—6 атомов C, R′ — водород или алифатич. радикал с 1—4 атомами C. Примерами предлагаемых I и II могут служить N-*н*-бутил-N′,N′-диметил-(III), N-*н*-бутил-N′-метил-N′-этил, N-*н*-бутил-N′-метил—N′-*н*-пропил-(IV), N-*н*-бутил-N′-метил-N′-*н*-бутил-, N-*н*-пропил-N′,N′-диметил-(V), N-2-цианэтил-N′,N′-диметил-, N-2-этоксиэтил-N′,N′-диметил-, N-3-хлор-*н*-пропил-N′,N′-диметил-, N-гексил-N′,N′-диметил-, N-амил-N′, N′-диметил-, N-гексил-N′-метил-N′-*н*-бутил-, N-аллил-N′,N′-диметил-, N-*н*-бутил-N′-аллил-N′-метил и N-бутил-N′-метилмочевина. Более предпочтительны II, в которых R′-метил и R — алкил с 2—6 атомами C, т. е. N-алкил-N′ N′-диметилмочевины. Ди- и тризамещенные мочевины получают взаимодействием соответствующего изоцианата с амином в инертном р-рителе (анизол или толуол) при нагревании. Гербицидные со-

ставы готовят смешением одной или более замещ. мочевины с носителем и обычными вспомогательными в-вами. Для приготовления жидких препаратов применяют масла, алкилнафталины, жиры, хлопковое масло, оливковое масло, нафтеновое масло, гидрированное растительное масло и т. п. Составы могут содержать 0,5—95% действующего начала. Можно добавлять удобрения, другие гербициды, инсектициды и фунгициды. Примеры. 1. 9,3 вес. ч. $(CH_3)_2NH$ прибавляют при перемешивании к 20 ч. *н*-бутилизоцианата в 100 ч. толуола. Смесь при перемешивании нагревают до кипения в течение 30 мин. После разгонки получают 22,3 ч. III, т. кип. 106—108°/0,7 *мм*. Смачивающийся порошок получают смешением и растиранием 35 ч. III, 5 ч. бентонита и 60 ч. фулеровой земли. Гербицид в дозе 3,3 *кг/га* уничтожает сорняки зерновых и хлопчатника без повреждения культурных растений. 2. Эмульгируемый в воде концентрат готовят смешением V с 5% эмульгатора (диэтилциклогексиламинододецилсульфат). 3. Дуст получают смешением IV с 32 ч. талька.

К. Бокарев

55002 П. **Метод приготовления и составы регуляторов роста.** Стюард, Каплин (Method and compositions for regulating plant growth. Steward Frederick C., Caplin Samuel M.), Пат. США 2736644, 2736645, 28.02.56

Состав для регулирования роста растений состоит из кокосового молока и гидроксилсодержащего ингибирующего экстракта из растительной ткани, полученного в результате обработки луковиц лука или клубней картофеля водой или спиртом. Препарат содержит экстракт из 1—10 *г* упомянутых растительных тканей в 100 *мл* питательной среды, в которой содержатся в *мг* на 1 *л*: $MgSO_4$ 360, $Ca(NO_3)_2$ 260, Na_2SO_4 200, KNO_3 80, KCl 65, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 16,5, $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ 2,5, $MnSO_4$ 4,5, $ZnSO_4$ 1,5, H_3BO_3 1,5, KJ 0,75, сахароза 20 000, гликкокол 3,0, никотиновая к-та 0,5, пиридоксин 0,1, тиамин 0,1, а также $\geqslant$ 3, но $\leqslant$15 об.% кокосового молока. Аналогичный рострегулирующий препарат содержит вместо экстракта из луковиц лука или клубней картофеля экстракт из 0,1—10 *г* растительной ткани зерновых, в частности бобов клещевины или гречихи.

Л. Михайловский

55003 П. **Продукт и процесс приготовления состава для кондиционирования почвы, стимулирующего и укрепляюще действующего на растения.** Уотсон (Product and process of forming a plant stimulant and tonic-acting composition for soil conditioning. Watson James W.). Пат. США 2738264, 13.03.56

Продукт для кондиционирования почвы, стимулирующий и укрепляющий растения, получают размалыванием 90—98% высушенного торфяного моха (сфагнума) с 10—2% водорастворимого в-ва (ВВ), получаемого из китовых туш. Для получения ВВ тушу кита (без печени) разрезают на части, варят в течение нескольких часов при давлении пара 2,8 *кг/см²*. Во время варки всю массу перемешивают. В конце процесса кости превращаются в мягкую кашу. Сваренную массу переносят в непрерывный червячный пресс и отжимают маслянистую жидкость. Твердый остаток превращают в китовую муку. Жидкость центрифугируют, масляный слой отделяют, а остаток помещают в баки-хранилища и выдерживают длительное время при т-ре ~93°. Затем жидкость возвращают в центрифугу и удаляют масляный слой. Водн. слой упаривают досуха и в остатке получают сухой тонкий порошок ВВ.

К. Бокарев

См. также: Вещества с фунгицидной и инсектицидной активностью 54316, 54333. Получение гексахлорана 54311. Р-римость ГХЦГ в воде 56717. Синтез аналогов ДДТ 54323. Токсичность паратиона 56718. Регуляторы роста 17873 Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

55004. **О применении в кислотных аккумуляторах свинца и сурьмы низких марок.** Дасоян М. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1827—1843

Установлено как путем изучения свойств электродов, так и путем испытания в аккумуляторах, что для изготовления аккумуляторных решеток можно без ущерба для качества аккумуляторов применять свинец марок $С_2$ и $С_3$ и сурьму марок $Су_2$ и $Су_3$. Указанные марки металлов отличаются большей коррозионной стойкостью, чем разрешенные ГОСТ'ом марки $С_0$, $С_1$, $Су_0$ и $Су_1$. Изучение некоторых механич., литейных и других свойств рекомендуемых металлов и их сплавов также показало полную их надежность. Удовлетворительное поведение в аккумуляторах сплавов, составленных из низких сортов Pb и Sb, автор объясняет тем, что действие вредных (Bi, Zn, Mg и др.) и полезных (Ag, S, Cu, As и др.) примесей взаимно компенсируется. В ходе работы проверен метод коррозионных испытаний, состоящий в анодном окислении катодно-восстановленных образцов током плотностью $4 \cdot 10^{-4}$ *а/см²* и определении времени, пошедшего на поляризацию электродов до наступления потенциала PbO_2.

В. Левинсон

55005. **Гальванические элементы с сухим электролитом можно восстанавливать.** Халлоус (Dry cells can be reactivated. Hallows Ralph W.), Radio-Electronics, 1956, 27, № 12, 49 (англ.)

Для восстановления гальванич. элементов автор рекомендует подзарядку их постоянным током обратного направления, на который наложен переменный ток небольшой величины. Условием возможности восстановления элемента является разряд слабыми токами до напряжения не ниже 1 *в*. Приведена схема распространенного в Голландии прибора «Электрофор» для восстановления гальванич. элементов таким способом. Металлич. выпрямитель шунтирован добавочным сопротивлением 250 *ом*. Кривая зарядного тока имеет короткие положительные участки с большой амплитудой, а отрицательные— в 1,5 раза длиннее с значительно меньшей амплитудой. Наложение переменного тока вызывает выделение цинка из электролита в виде плотной пленки, а не губки.

В. Левинсон

55006. **О некоторых своеобразных свойствах алюминия.** Антонов, Абдус-Салам (On some peculiarities of aluminium. Antonoff George, Abdus-Salam), Pakistan J. Scient. Res., 1955, 7, № 4,172 (англ.)

При электролизе водн. р-ров солей Al с Hg-катодом и Pt- или графитовым анодом на катоде образуется губчатое металлич. в-во. Эта амальгама при выдержке на воздухе адсорбирует кислород, и в ней быстро растут дендриты Al_2O_3. Дистилляция Hg показывает наличие Al в дистилляте. Губчатое в-во не является Al, так как оно не растворяется даже в конц. HCl. Считают, что это в-во имеет ф-лу $Al_m — O — Hg_n$.

Я. Лапин

55007. **Производство гидроокиси магния путем электролиза рассолов Мертвого моря.** Шехтер (Magnesium hydroxide production by electrolysis of Dead Sea brines. Schachter O.), Bull. Res. Council Israel, 1955, C5, № 1, 100—102 (англ.)

При электролитическом получении брома в бездиафрагменном U-образном электролизере образуется побочный продукт $Mg(OH)_2$. Наличие Mg^{2+} и $Mg(OH)_2$ способствуют стабилизации нейтр. зоны и улучшают выход по току брома, который достигает 95%. Средний состав

рапы в (*г/л*): $MgCl_2$ 330, $CaCl_2$ 110, NaCl 10, KCl 10, MgBr 12, либо SO_4^{2-} 40, Cl^- 169, Br^- 1,8—2,1, Mg^{2+} 36, $Ca^{2+} < 0,2$, Na 5,8, K^+ 11. Изменение D от 0,33 до 1,1 *а/дм²* на результатах электролиза не сказывается. $Mg(OH)_2$ выделяется в виде хлопьевидного осадка, трудно оседающего и промывающегося. Объемное соотношение между анолитом и католитом ≈ 5—12. Кол-во $Mg(OH)_2$ составляет 20 *г/л* католита и $^1/_3$ от кол-ва брома. Способ интересен с точки зрения получения чистого $Mg(OH)_2$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 31237. Л. Херсонская

55008. **Пористость электролитических осадков. О д е к е р к е н** (Les piqûres ou porosités de dépôts galvanostégiques. O d e k e r k e n J. M.), Galvano, 1956, **25**, № 239, 26 (франц.)

Рассматриваются причины возникновения пор в электролитич. осадках: 1) поры или включения на поверхности подкладки, 2) недостатки предварительной хим. подготовки и 3) наличие взвесей или растворенных примесей в электролитич. ванне, неправильный состав ванны или режим электролиза, их роль для коррозионной стойкости и способы предупреждения образования пор. З. Соловьева

55009. **Обзор процессов обработки поверхности титана. Р и ш о** (A review of processes in current use for the surface treatment of titanium. R i c h a u d H.), Metal Finish. J., 1957, **3**, № 25, 10—12 (англ.)

Описаны методы травления, анодирования и нанесения гальванич. покрытий на Ti. Я. Лапин

55010. **Эталоны для травления стали и подготовки поверхности перед окраской. Г е л д, А к а м п о р а, М и л л е р** (Standards for steel pickling and prepaint treatments. G e l d I., A c a m p o r a M., M i l l e r W. L.), Organic Finishing, 1956, **17**, № 8, 14—15 (англ.)

Для того, чтобы эталоны для травления не изменяли своего внешнего вида, их рекомендуется помещать в воздухонепроницаемую кассету из прозрачной пластмассы (полиэтилена) вместе с активированной Al_2O_3 в качестве водопоглощающего в-ва. Внешний вид эталонов, заключенных в кассеты, не изменялся в результате хранения в течение 1 года в коррозионной атмосфере лаборатории. А. Гутмахер

55011. **О повышении коэффициента использования серной кислоты в травильных растворах. С е м и к и н а** (Про підвищення коефіцієнта використання сірчаної кислоти в травильных розчинах. С е м і к і н а Л. Ю.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-т, 1956, **19**, 29—36 (укр.; рез. русск.)

Предлагается активировать травильный р-р путем удаления из него $FeSO_4$ (кристаллизацией избыточного $FeSO_4$ в отстойнике с низкой т-рой). М. Мельникова

55012. **Механизм электрополировки углеродистой стали и нержавеющей стали. II. Влияние состава электролита в случае электролиза постоянным током. Н и н о м и я, С а с а к и** (炭素鋼および不銹鋼の電解研磨機構に關する研究.第 2 報.直流電解の場合の電解液組成變化 · 二宮清, 佐々木熊三), 工業化學雜誌, Kōgё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 8, 547—550 (японск.)

Исследовалась полировка сталей в концентрированных р-рах H_2SO_4 и H_3PO_4. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 29678. М. Мельникова

55013. **Изучение электрополировки сталей в электролите H_2SO_4-CH_3OH-C_2H_5OH. И б а р с - А с н а р е с, Ф е л и у - М а т а с** (Contribución al estudio del pulido electrolítico de los aceros. Baño de H_2SO_4-CH_3OH-C_2H_5OH. I b a r z A z n a r e z José; F e l i ú M a t a s S e b a s t i á n).), Rev. ciens, apl., 1956, **10**, № 3, 233—240 (исп.)

Электрополировке подвергались образцы из углеродистой стали (УС), закаленной на мартенсит, и из нержавеющей стали (НС) 18—8 с аустенитной структурой. Процесс полировки обеих сталей начинается с образования большого числа микроскопич. «оспин», которые, увеличиваясь в процессе полировки, сливаются друг с другом и исчезают. Оспины располагаются внаправлении следов механич. обработки, а на полированных поверхностях — беспорядочно. Если к 120 *см³* электролита добавить 20 *см³* воды, то НС будет полироваться хорошо, УС — слегка травиться. При добавлении 40 *см³* воды УС перестает полироваться, а НС начинает травиться. В разбавленном водой электролите уменьшается кол-во растворяемого металла. Перемешивание электролита отрицательно влияет на процесс. Осуществить электрополировку при помощи переменного тока не удалось. Рассматривая механизм электрополировки в данном электролите, авторы поддерживают теорию вязкой пленки. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 29679. А. Гутмахер

55014. **Электрополирование посеребренных столовых приборов. В а л ь б е Р. С.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1955, вып. 9, 112—117

Для электрополирования столовых приборов рекомендуется следующий р-р Ag 40—45 *г/л*, KCN (своб.) 30—35 *г/л*, N_2CO_3 40—35 *г/л*,. D_a = 2—3 *а/дм²*, время обработки 2 мин., напряжение на ванне 5—6 *в*, за мин. снимается слой Ag толщиной 1 μ. Во время электрополировки содержание KCN уменьшается, поэтому требуется корректировка электролита. После этого требуется легкая механич. дополировка изделий. С. Туманов

55015. **Химическая и электролитическая полировка. Х е й е с** (Chemisches und elektrolytisches Polieren. H e y e s J.), Techn. Mitt., 1957, **50**, № 1, 25—27 (нем.)

Обзор. Библ. 8 назв. М. Мельникова

55016. **Анодирование алюминия. С е г о в ь я** (Anodizado del aluminio. S e g o v i a M. A.), Centro quimicos industr., 1955, nov., 36—40 (исп.)

Описано анодирование Al в р-ре CrO_3 (5—10%) при т-ре 32—37°, напряжении 40 *в*, время 5—10 мин., (<40 *в* до 30 мин.), D_a 0,1—0,5 *а/дм²*, pH = 0,85—0,9. А. Гутмахер

55017. **Адсорбционный метод определения пористости защитных пленок на металлах. Н а б о к о в В. С., П а л е о л о г Е. Н., Т о м а ш о в Н. Д.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2705—2712

Для изучения поверхности и пористости защитных пленок (П) на металлах применен адсорбционный метод исследования. Адсорбция изопентана при −72° измерялась объемным методом с использованием капилляра Мак-Леода в качестве микробюретки. По изотермам адсорбции рассчитывались уд. поверхность методами БЭТ и Киселева и распределение пор по радиусам по ф-ле Кельвина. При анодировании Al в 20%-ной H_2SO_4 получается П, поверхность которой растет с 24 до 45 *м²/г*, а диаметр пор увеличивается с увеличением времени анодирования. Наполнение П в дистил. воде резко сокращает ее поверхность и пористость, что связано с гидратацией в-ва П. Увеличение времени анодирования Mg-сплава МЛ-5 в щел. р-ре приводит к увеличению поверхности П и уменьшению ее пористости. Это объясняется тем, что П на Al растворяется в H_2SO_4, а П на МЛ-5 растет путем кристаллизации $Mg(OH)_2$ и в электролите не растворяется. Описанный метод применим для исследования любой фазовой пленки. А. Клячко

55018. **Химическое окрашивание поверхности меди. Х е й м** (Colored finishes for copper. H e i m A. I.), Prod. Engng, 1956, **27**, № 13, 135—142 (англ.)

Приведены рецепты и технология для хим. окрашивания поверхности Cu и ее сплавов в различные цвета (чер-

ный, коричневый, синий, зеленый и т. д.). Описаны методы подготовки поверхности Cu и ее сплавов перед окрашиванием. Я. Лапин

55019. **Влияние молибдена на хрупкость электролитических осадков меди. Скьюз** (Embrittling effect of molybdenum on electrodeposited copper. Skewes H. R.), J. Metals, 1957, 9, № 1, Sec. 1, 192 (англ.)

Исключительно хрупкие осадки Cu были получены из электролита, содержащего (в *г/л*): Cu^{2+}40, Fe^{2+}0,5—1; Fe^{3+} 0,5—1; H_2SO_4 10—50; Mo 10—25 *мг/л*. Хрупкие осадки содержали до 0,03% Mo. При содержании Mo<0,5 *мг/л* получались пластичные осадки. Я. Лапин

55020. **Электроосаждение металлов из органических растворов. II. Дальнейшие исследования по электроосаждению алюминия из гидридной ванны. Коннор, Бреннер. III. Приготовление и электролиз соединений титана и циркония в неводных средах. Рейд, Биш, Бреннер. IV. Электроосаждение бериллия и бериллиевых сплавов. Вуд, Бреннер. V. Электроосаждение магния и магниевых сплавов. Коннор, Рейд, Вуд** (Electrodeposition of metals from organic solutions. II. Further studies on the electrodeposition of aluminum from a hidride bath. Connor Jean H., Brenner Abner. III. Preparation and electrolysis of titanium and zirconium compounds in nonaqueons media. Reid W. E., Jr, Bish J. M., Brenner Abner. IV. Electrodeposition of beryllium and beryllium alloys. Wood Gwendolyn B., Brenner Abner. V. Electrodeposition of magnesium and magnesium alloys. Connor Jean H., Reid Walter E. Jr, Wood Gwendolyn B.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 12, 657—662; 1957, **104**, № 1, 21—29, 29—37, 38—41

II. В продолжение работ одного из авторов (Couch D. E. Brenner A. J. Electrochem. Soc. 1952, 99, 234) изучены способы улучшения состава и работы эфирной гидридной ванны для электроосаждения Al. Показано, что основной причиной порчи ванны является разложение электролита на аноде, а следы влаги и CO_2 не ухудшают работы электролита. При хранении электролита он разлагается очень медленно. Продолжительность жизни Al-ванны улучшается (от 2,3 до 30 *л*) следующими факторами: 1) использованием $LiAlH_4$, вместо LiH; 2) применением диафрагмы из грубой бумаги для анодов и 3) добавлением $AlCl_3$ в электролит при смене анолита свежим электролитом, когда напряжение на ванне начинает увеличиваться, и путем добавления твердого $AlCl_3$ к основному электролиту, когда $LiAlH_4$ не может восстановить работу ванны. Максим. кол-во Al, которое можно осадить из электролита после продления его жизни, эквивалентно кол-ву Al, присутствующего в электролите в виде $AlCl_3$, несмотря на то, что конц-ия Al в электролите поддерживается растворением анодов на уровне 3M. Высказывается мнение, что растворяющийся на аноде Al находится в электролите в другом состоянии, чем те ионы, которые разряжаются на катоде. Катодные выхода по току ~90%, анодные — 100%. Для получения толстых осадков Al(1—2 *мм*) нужно добавить в электролит метил-борат (в кол-ве 5—10 *мг/л*). Для получения хорошей сцепляемости Al с Ti, сплавами 2S и 24S Al и электролитич. Al поверхность этих металлов обрабатывается в ванне анодно, а затем начинается осаждение (также при перерыве электролиза Al необходимо предварительно анодно обработать перед возобновлением осаждения Al). Другие металлы нельзя травить на аноде в Al-ванне, так как последняя разлагается, а металлы покрываются пленкой органич. в-ва. Для сцепления Al с Cu, Ag, Cr, Zn, латунью и сталью необходима спец. подготовка их перед электролизом, специфичная для каждого случая (описано в приложении).

III. Изучена возможность электроосаждения Ti и Zr из многочисленных неводн. р-ров. Показано, что наиболее обнадеживающими являются эфирные р-ры, содержащие галоиды, гидриды, борогидриды и органометаллич. соединения Ti и Zr, однако металлич. осадков из них получить не удалось. Из смешанных ванн, содержащих гидриды и борогидриды Al и Ti, осаждается сплав Al-Ti с 6,5% Ti, но осадок неметаллич. Из борогидридных ванн Al и Zr можно получить сплав Al-Zr, причем металлич. осадки получаются лишь при содержании Zr~8%. Введение в ванну $AlCl_3$ увеличивает содержание Zr. Из ванн, содержащих $Al(BH_4)_3$ и $ZrCl_4$, получается сплав с содержанием Zr до 44,5%. Zr-ванны разлагаются на воздухе. Zr и Ti плохо растворяются на аноде, поэтому применяется Al-анод. На аноде, особенно на Ti и Zr, происходит разложение электролита. Ванны для электроосаждения сплава разлагаются через несколько недель. $AlCl_3$ стабилизирует электролит и улучшает качество осадка. Высказывается мнение, что Zr осаждается из комплексных соединений Zr-боргидрид-Al-боргидрида, который образуется в р-ре, так как отдельные р-ры $Zr(BH_4)_4$ и $LiAlH_4$ не проводят тока, а при смешении их выпадает осадок, растворимый в избытке $Zr(BH_4)_4$, хорошо проводящий ток. Испытания ряда органич. систем, расплавленных при комнатной т-ре, таких как аммоний-тетрахлорид-дибромотитанат, не привели к получению металлич. осадков Ti. Описаны способы приготовления ряда соединений Ti и Zr, в частности борогидридов. Библ. 38 назв.

IV. Изучено электроосаждение Be и Be-сплавов из неводн. сред. В качестве исходных соединений Be применялись гидриды, алюминогидриды, борогидриды, галоиды, алкиды и арилы. В качестве р-рителей испробовано большое кол-во различных органич. соединений. Показано, что наилучшим р-рителем является этиловый эфир. Из галоидных р-ров Be в этиловом эфире получается порошкообразный осадок, содержащий 92% Be, трудно отмывающийся от эфирных соединений Be. При повышении т-ры осадки становятся более сцепленными и твердыми и значительно уменьшается сопротивление электролита, но % Be в осадке не увеличивается. Эфирные р-ры диалкилбериллия дают очень хрупкие, темные, сцепленные осадки Be, содержащие значительное кол-во включенных соединений электролита в качестве загрязнений (63—77% Be). При электролизе смешанных галоидоалкильных ванн получаются серые, блестящие, сцепленные чешуйки гораздо лучшего качества, чем осадки, полученные при электролизе несмешанных р-ров. Степень чистоты осадков из смешанных р-ров 95% Be. Поляризационные измерения показали высокое значение анодной поляризации. Из эфирных борогидридных ванн при комнатной т-ре образуются хрупкие, сцепленные осадки, содержащие 70% Be и 30% B. При 80° получаются более блестящие и гладкие осадки Be-сплавов, но электролит по мере работы разлагается и осадки становятся черными и порошкообразными. Из смешанных ванн, содержащих $Be(AlH_4)_2$ и $BeCl_2$, осаждаются напряженные сцепленные осадки сплава Be и Al, содержащие до 46% Be. Конц-ия Be в сплаве и качество осадков сильно зависят от содержания Be в ванне. Осадки из эфирных гидрильных ванн имеют такое же качество, как из хлоридных. Из р-ров Be-соединений в жидком аммиаке не было получено сцепленных и чистых осадков Be.

V. Изучено электроосаждение Mg и Mg-сплавов из органич. р-ров галоидов, алюминогидридов, борогидридов Mg. Показано, что из р-ров $MgBr_2$ в эфире образуются темные хрупкие осадки, содержащие 60—70% Mg (остальное — окиси или органич. в-ва электролита). При добавлении к электролиту небольшого кол-ва

$LiBH_4$ улучшается электропроводность р-ра и осадки становятся белыми, плотными и гладкими с содержанием Mg 90% и B 10%. Этот электролит дает наилучшие осадки Mg, однако толстых осадков из них получить нельзя. Из электролита, содержащего $MgBr_2$, AlB_3, $LiAlH_4$ в эфире (отношение Mg/Al = 0,8), осаждаются хорошие осадки сплава (7% Mg и 93% Al), причем твердость их ниже, чем твердость электролитич. Al. Сплав Mg с Zr (10% Zr) получается из эфирного р-ра $Zr(BH_4)_4$ + $Mg(AlH_4)_2$ + $AlCl_3$, но осадки неудовлетворительны и электролит неустойчив. Все осадки сплавов Mg с Zr, Li или Be, полученные из гидридных или борогидридных электролитов, были напряженными, дендритными или порошковыми. Описано приготовление и растворение некоторых соединений Mg. Библ. 12 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41812. З. Соловьева

55021. **Осаждение цинка из натрий-цинкатного раствора с применением стационарного и вращающегося катодов. Сампатх, Висванатхан, Удупа, Дей** (Deposition of zinc from sodium Zincate solution using stationary and rotating cathodes. Sampath S., Viswanathan R., Udupa H. V. K., Dey B. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) 15, № 11, 669—670 (англ.)

Изучены выход по току (ВТ) и качество Zn-осадков на стационарных (СК) и вращающихся катодах (ВК) при электролизе р-ра цинката Na (200 *г/л* NaOH) с целью извлечения Zn из р-ра. Т-ра 27—28°, $D_к$ = 12,9 *а/дм²*. Катод — нержавеющая сталь, анод — никелированная сталь. Показано, что в случае СК ВТ резко падает при уменьшении конц-ии Zn, а на ВК ВТ остаются высокими (94—96%) даже при такой низкой конц-ии Zn, как 4,5 *г/л*. Zn осаждается в виде рыхлой пыли на СК, а на ВК — в более компактной форме. Высказывается мнение, что на ВК даже при низкой конц-ии Zn в р-ре не создается обеднения, что является причиной образования компактных и сцепленных осадков, которые можно вынуть из р-ра, а последний истощить до очень малой конц-ии Zn. При использовании ВК можно повысить $D_к$ до 50 *а/дм²* при содержании Zn в р-ре 30 *г/л* без уменьшения ВТ. При использовании СК из Ta ВТ выше, чем на стальном, осадки рыхлые и пушистые, легко снимающиеся. ВК из Ta имеет преимущество перед стальным ВК. З. Соловьева

55022. **Электроосаждение блестящих никелевых покрытий. Химические и физико-химические свойства ванн для электроосаждения блестящего никеля. Беллобоно** (Bright nickel plating. Chemical and chemico — physical properties of bright nickel — plating baths. Bellobono I. R.). Metal Finish. J., 1956, 2, № 23, 403—409, 434 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1957, 31430) рассматриваются характерные свойства органич. блескообразователей, вводимых в электролит для никелирования, в частности, сглаживающий эффект, внутренние напряжения, рассеивающая способность (определение, способы их измерения и оценка роли) а также влияние различных факторов на электроосаждение блестящего Ni, как pH, *D*, применение ультразвука, чистота электролита и т. д. Библ. 12 назв. З. Соловьева

55023. **К вопросу об электролитическом осаждении железа. Крыжановский П. И.**, Сб. тр. Криворожск. горнорудн. ин-та, 1956, вып. 5, 211—215

С целью выяснения характера перемещения Fe^{2+} через пористую диафрагму, разделяющую анодное и катодное пространства, был исследован р-р состава (в *г/л*): $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 328; $CaCl_2$ 425; $FeCl_3$ (следы); HCl 0,08—0,012 н. Анолит и католит (т-ра 102—103°) заливались в стаканы из обожженной глины и помещались в сосуд с р-ром $CaCl_2$, т-ра которого 107—109°. Катод — армко-железо, анод — армко-железо, помещенное в чехол; D_k = 12 *а/см²*. По окончании электролиза состав электролита анализировали. Установлено, что во время электролиза ионы Fe^{2+} не проходят через поры диафрагмы от анода к катоду, в связи с образованием в порах положительно заряженных колл. частиц железа, отталкивающих ионы Fe^{2+}. Я. Лапин

55024. **Хромирование при периодическом изменении направления тока. Богорад Л. Я.**, Технол. трансп. машиностроения, 1957, № 2, 32—37

С целью улучшения гладкого и пористого беспритирочного хромирования предлагается процесс с использованием тока переменной полярности (ТПП). Состав электролита (в *г/л*): CrO_3 250, H_2SO_4 2,5. Измерения толщины покрытия на различных участках спец. профилированного катода показали, что наиболее равномерное распределение хрома получается при следующем режиме: $D_к$ = 60 *а/дм²*, время поляризации $T_к$ = 15 мин., $D_а$ = 60 *а/дм²*, $T_а$ = 60 сек., продолжительность последнего импульса $T_а$ = 2 мин. Измерения износостойкости пары хром—чугун показали, что наибольший износ наблюдается у образцов, хромированных по методу Д. В. Плетнева: $D_к$ = 50 *а/дм²*, $D_а$ = 90 *а/дм²* в течение 2 мин. и 45 *а/дм²* в течение 11 мин. При пористом хромировании и использовании ТПП износ хрома в конце цикла испытаний практически отсутствует. Усталостная прочность стали, хромированной с использованием ТПП, снижается вдвое по сравнению с хромированием при постоянном токе и последующей термообработке при 550°. В схеме преобразования тока учитывается возможность плавного его нарастания от 50% до номинала при переключении на прямую полярность для получения хорошего сцепления отдельных слоев хрома с основным металлом. Н. Михайлов

55025. **Электролитическое хромирование в саморегулирующейся ванне. Соха** (Chromowanie elektrolityczne w kąpieli samosterującej. Socha Jan), Przegl. mech., 1956, 15, № 8, 278—282 (польск.)

Саморегулирующаяся ванна для хромирования содержит добавки $SrSO_4$ и K_2SiF_6, что дает возможность получить больший ВТ (~50%), а также расширяет область получения блестящего хрома (при т-ре 55° с 37—48 *а/дм²* до 13—55 *а/дм²*). Микротвердость покрытия, полученного из саморегулирующейся ванны, достаточно высока, причем сначала уменьшается с *D*, начиная же от $D_к$ 35 *а/дм²*, остается постоянной (~1250 *кг/мм²*). Добавки 10 *г/л* $K_2Cr_2O_7$ и 2,5 *г/л* $SrCr_2O_7$ улучшают качество осадка. J. Wojtowicz

55026. **Электролитическое хромирование в саморегулирующейся ванне. Соха** (Chromowanie electrolityczne w kąpieli samosterującej. Socha Jan), Przegl. mech., 1956, 15, № 9, 327—329 (польск.)

Обзор. Библ. 26 назв. М. Мельникова

55027. **Очистка свинцовых анодов, применяющихся при хромировании. Миссел** (Cleaning of lead anodes for chromium plating. Missel L.), Metal Finish, 1957, 55, № 1, 56, 58 (англ.)

Pb-аноды обрабатывают в р-ре NaOH 64 *г/л* + сегнетова соль 64 *г/л*, затем промывают водой и волосяными щетками удаляют шлам с поверхности. Время обработки 8—10 час.; при увеличении конц-ии сегнетовой соли время обработки уменьшается. М. Мельникова

55028. **Электрохимическое лужение жести на основе галогенидных растворов. Кочергин В. П., Нимвицкая Т. А., Вьюнова М. Я.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 97—103

С целью выяснения условий получения плотных мелкозернистых осадков Sn (1—1,5 μ), не собирающихся в капли при контактном способе оплавления, исследовалась зависимость качества осадков Sn и катодной по-

ляризации (КП) при лужении из р-ра 0,25 *М/л* $SnCl_2$; 3—4 *г/л* HCl; 1 *г/л* желатина с добавками NaF (0,6—0,9 *М/л*), NH_4F (0,6—1,2 *М/л*), фенола (0,05—0,3 *М/л*), сульфокрезола (0,06—0,12 *М/л*), при $D_к$ 15—35 *а/дм²* и т-ре 20—50°; катоды — цилиндрич. из жести, вращающиеся со скоростью 100—200 об/мин. КП увеличивается при увеличении конц-ии NaF и NH_4F и уменьшении конц-ии $SnCl_2$ и HCl, что объясняется образованием комплексных ионов $Na_2[SnCl_2F_2]$ или $(NH_4)[SnCl_2 \cdot F_2]$. Увеличение КП наблюдается при введении в р-р колл. и поверхностноактивных добавок, уменьшение КП — при увеличении т-ры р-ра от 20° до 50°. Описано влияние каждого из компонентов ванны. Добавки сульфофенола, дисульфонафталиновой к-ты, салициловой к-ты, сульфосалициловой к-ты и анизидина не повышали КП, не увеличивали качество осадка. ВТ несколько уменьшается при увеличении $D_к$ от 15 до 35, *а/дм²* (от 100 до 72%), увеличении конц-ии фторидов и понижении т-ры от 65° до 20°; органич. добавки — фенол и сульфокрезол — увеличивали ВТ. Отмечена некоторая аналогия со щел. станнатными р-рами. Рекомендуется устойчивый к гидролизу и окислению р-р состава (в *М/л*) $SnCl_2$ 0,25; NaF 0,9, фенол 0,05; желатин 1 *г/л*; HCl 3—4 *г/л*; $D_к$ = 25—35 *а/дм²*; т-ра 50—65°; $ВТ_к$ = 91,8—83%. После оплавления пористость белой жести толщиной 1—1,5 μ равнялась 2—4 поры на 1 *см²*. Я. Лапин

55029. Струйно-электрохимический метод определения толщин гальванопокрытий. Старобинец Г. Л., Рубенчик К. Ф., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1956, вып. 29, 175—177

Предложен прибор для определения толщины гальванопокрытий струйно-электрохим. методом. Прибор отличается от описанного ранее прибора Огарева (Ж. прикл. химии, 1946, 19, 311) наличием отводной трубки, являющейся сборником выделяющегося водорода, который нарушал равномерное истечение струи и вызывал колебание силы тока в цепи. Авторы рекомендуют прибор для использования в заводских лабораториях. Ю. Петрова

55030. Автоматы для гальванических цехов. Гебауэр (Automaten für galvanische Betriebe. Gebauer K.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 4, 98—103 (нем.)

Краткий обзор развития техники произ-ва автоматов для гальванич. цехов в США и Германии. Я. Лапин

55031. Автоматы для гальванических покрытий фирмы «Ридель и К°». Пех (Galvanisierungsautomaten der Fa. Riedel & Co., Bielefeld. Pech W.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 4, 106—110 (нем.)

55032. Обработка изделий в барабанах. Кинкейд (Barrel finishing. Kincaid Charles E.), Metal Ind. 1956, **88**, № 23, 477—478 (англ.)

Описывается процесс нанесения гальванич. покрытий в барабанах деталей неправильной формы, имеющих центральное отверстие. Детали насаживают на вал внутри барабана и закрепляют спец. приспособлениями. Это позволяет резко увеличить производительность барабана и избежать потерь. И. Ерусалимчик

55033. Производственная отделка деталей в барабанах. Полуха (Production barrel finishing. Polucha Albert), Metal Finish., 1956, **54**, № 2, 57—64 (англ.)

55034. Подвесной насос для непрерывной фильтрации электролита в гальванических ваннах. Мосичев С. В., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 4, 32—33

Описан центробежный насос, изготовленный из винипласта и предназначенный для непрерывной подачи электролита на фильтр. Производительность насоса 1000 *л/час*. Мощность электродвигателя 0,15—0,2 *квт*. Фильтрация производится под давл. 0,6—0,8 *ати*. З. Соловьева

55035. Ионообменник в гальванотехнике. Габриэльсон (Ionenaustauscher in der Galvanotechnik. Gabrielson Gunnar), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 2, 41—46 (нем.)

Описан принцип работы, основные свойства ионообменных смол и способы их применения. Отмечена перспективность использования ионообменников для аналитич. целей в гальванотехнике и смежных областях. Приведены характеристики важнейших промышленных катионитов и анионитов. Библ. 25 назв. С. Альтшулер

55036. Фильтрация — предпосылка получения высококачественных блестящих гальванических покрытий. Вернер (Filtration — eine Voraussetzung für das Erzielen hochglänzender galvanischer Niederschläge. Werner Robert), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1956, **11**, № 19-20, 314—315 (нем.)

Описано применение фильтрационных насосов (насос и фильтр смонтирован в одном блоке). Для многих целей для ванны емк. 800—900 *л* достаточна производительность насоса 25—35 *л/мин*. В. Реутский

55037. Электротермическое получение желтого фосфора. Борн (Elektrothermische Herstellung von gelbem Phosphor. Born Gerhard), Chem. Technik, 1956, **8**, № 9, 538—543 (нем.)

Описывается электротермич. двухступенчатый способ, который обладает рядом преимуществ (дешевизна и большая чистота получаемого фосфора). Описана установка для произ-ва фосфора этим методом. Основной процесс выражается р-цией: $2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \rightarrow P_4 + 10CO + 6CaSiO_3$. Для произ-ва 1 *кг* фосфора необходимо (в *кг*): фосфата (агломерата) 7—8, кварца (гравия) 3, кокса 1,4—1,6, электродной массы 0,03—0,04. Одновременно получается (в *кг*): CO 2,5—3, шлака 6,5—8, фосфористого железа 0,1—0,15. Расход энергии на 1 *кг* фосфора для печей мощностью 10 000—15 000 *кв* составляет от 14 до 16 *квт-ч*; при мощности 25 *кв* расход энергии 11—12 *квт-ч*. Выход фосфора 90—95%. Библ. 11 назв. С. Вячеславова

55038. Электролитическое осаждение лития и диффузия его в магний. Смолинский (Electrolytic deposition and diffusion of lithium into magnesium. Smolinski J.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 4, 180—186 (англ.)

В качестве электролита использовался р-р состава (в %): KCl 45—55, LiCl 55—45; $D_к$ = 0,025; 0,05 и 0,1 *а/дм²*, напряжение 3,4 *в*, т-ра 500°. Катод — Mg + 1,83% Mn. В результате диффузии Li в Mg и его сплав образуется β-фаза Mg-Li-сплава. Диффузионный слой имеет толщину 1,5 *мм* кристаллич. структуру и однороден по своей толщине. М. Мельникова

55039. Электроосаждение металлического Ti из расплава $TiCl_2$. Тадэнума, Икеда, Фудзита (二塩化チタンを原料とする金属チタンの溶融塩電解について. 蓼沼利郎, 池田八郎, 藤田晃三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 356—357 (японск.)

В качестве электролита использовали безводн. смесь NaCl, KCl и $TiCl_2$. Анод — графит, катод — стеклянная трубка. Время электролиза 10 мин., т-ра 750—900°, $D_к$ = 0,5—2,0 *а/см²*. Установлено, что на ВТ металлич. Ti и на его чистоту большое влияние оказывают влажность сырья, содержание в нем кислорода, возможность проникновения в печь воздуха и влаги и др. факторы. При условии полного обезвоживания электролита ВТ металлич. Ti весьма высокой чистоты может быть доведен до 99,3%. Это значительно выше, чем выход металлич. Ti при получении его из $TiCl_3$, причем степень чистоты металлич. Ti, полученного из расплава $TiCl_2$, также значительно выше. З. Завьялов

55040. Механизм осаждения титановых покрытий из расплавленных солей. Страуманис, Ши, Шлехтен (The mechanism of deposition of titanium coatings from fused salt baths. Straumanis, M. E., Shih, S. T., Schlechten A. W.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 1, 17—20 (англ.)

Изучен механизм осаждения Ti-покрытий из расплавленных солей (KCl, NaCl), содержащих металлич. Ti, на поверхность металлов (Fe, Co, Ni, сталь, благородные металлы), керамич., фарфоровых и алундовых изделий. Обсуждаются три возможных механизма осаждения Ti : 1) прямое столкновение частиц Ti, диспергированного в расплавленных солях, с покрываемой поверхностью, Ti (порошок)+Me → Ti Me (сплав) (A); 2) обмен Ti и Fe по р-ции $TiCl_2$ (или $TiCl_3$)+ Fe→ $FeCl_2$+ + Ti (B) и 3) диспропорционирование соли на поверхности при высокой т-ре $2TiCl_2$ (или $TiCl_3$), образующийся в солевой ванне (→ Ti + $TiCl_4$) (C). Методом анализа исходных и конечных продуктов р-ций показано, что в расплавах с металлич. Ti основным путем образования Ti-покрытий является р-ция «A», на Fe лишь 4% Ti осаждается по р-ции «B», а р-ция «C» идет в очень малой степени. В расплавах, содержащих только низшие хлориды Ti или большое кол-во их наряду с металлич. Ti, Ti-покрытие на Fe образуется по р-ции «B» и «C». В пользу р-ции «A» в расплавах с металлич. Ti свидетельствует тот факт, что Ti осаждается как на менее благородных, так и на благородных металлах (Co, Ni, Cu, Au, Pt), чьих ионов после осаждения нельзя обнаружить в расплаве. Показано, что Ti диффундирует в Fe при т-ре > 910°, образуя толстое покрытие, по закону: $\lg x^2/t = a - b/T$, где a и b — константы, t — время, T — т-ра, x — толщина диффузного слоя. З. Соловьева

55041. Энергетический и энтропийный баланс в электролизерах. Негри, Каппелли (Sulla impostazione dei bilanci energetici ed entropici degli elettrolizzatori. Negri Gaetano, Cappelli Antonio), Chimica e industria, 1956, 38, № 11, 925—931 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассматриваются энергетич. условия работы электролизеров. Выводятся и обсуждаются ур-ния энергетич. баланса электролитич. ячеек, обратимых и необратимых. Анализируются и количественно определяются путем составления баланса энтропии причины необратимости систем. Определяются характеристики мощности (производительности) действующих электролизеров. Указываются способы расчета электрохим. и термодинамич. параметров, а также графич. изображение энергетич. баланса. З. Соловьева

55042. Измерение токов утечки на землю в электролитических ваннах. Богословский А. С., Цветн. металлы, 1956, № 4, 57—61

Предлагаемый способ контроля за утечками токов (УТ) может быть осуществлен без остановки процесса электролизера. Суть его заключается в косвенном определении УТ серии ванн по смещению нейтр. точки серии при заземлении одного из ее полюсов через известное сопротивление. Показано, что степень перемещения нейтр. точки будет зависеть от соотношения величин УТ ванн и приключаемого сопротивления r_0. Эта зависимость и положена в основу метода. Приводится пример расчета, из которого следует, что в серии из 160 ванн с напряжением 6500 *в* и r_0=60 *ом* мощность, расходуемая на УТ, достигает 1,2 *квт*. Л. Левин

55043 К. Производство свинцовых аккумуляторов. Томашевский Ф. Ф., Гершман А. Г., Шварцман Е. М., М.—Л., Госэнергоиздат, 1956, 283 стр., илл., 7 р. 40 к.

55044 П. Гальванический элемент. Секс (Primary battery. Sexe Carrol G.). Пат. США 2740822, 3.04.56

Элемент (Э) с электродами из Zn и смеси MnO_2 с графитом и щел. электролитом, которым пропитано целлюлозное волокно. Э собран в цилиндре из пластмассы (полистирол), утолщенном по краям. На концы цилиндра надеты металлич. контактирующие с электродами крышки, забортованные гофром под утолщенными концами цилиндра. На такой Э одевается стальная рубашка, контактирующая с нижней металлич. крышкой Э и изолированная от верхней крышки (Zn-электрод) кольцевой прокладкой. Между утолщениями на концах цилиндра и наружной рубашкой образуется полость, куда диффундирует выделяющийся водород, прежде чем выйти через небольшое треугольное отверстие в верхней части рубашки. Б. Герчиков

55045 П. Гальванический элемент. Секс, Окли (Primary battery. Sexe Carrol G., Oakley Daniel C.) [Ray-O-Vac-Co.]. Пат. США 2740823, 3.04.56.

Конструкция элемента (Э) отличается от описанного в пат. США 2740822 (см. пред. реф.) тем, что утолщения цилиндрич. корпуса Э находятся не по краям, а расположены в виде поясков на расстоянии $^1/_3$ длины цилиндра от края. Для забортовки крышек по окружности цилиндра под поясками имеются риски. Б. Герчиков

55046 П. Аккумулятор. Каррик, Стейплтон (Storage battery. Carrick Geo L., Stapleton John M.) [Regents of the University of Michigan]. Пат. США 2739997, 27. 03.56

Патентуется Pb-аккумулятор, отличающийся низким внутренним сопротивлением, работоспособностью в интервале т-р от 74 до —54°, высокой уд. энергией по весу и незначительным саморазрядом. Пластины аккумулятора представляют собой решетку из Al, Mg или сплава одного из этих металлов, на которую нанесен слой чистого Pb. Толщина решетки отрицательного электрода 0,762 *мм*, положительного 1,016 *мм*. Толщина слоя Pb на отрицательном электроде 0,254 *мм*, на положительном 0,381 *мм*. Сепаратор выполнен в виде тонкой (1,016 *мм*) рифленой пластины из микропористой пластмассы обращенной ребрами к положительному электроду, образуя каналы для выхода образующихся газов. Соединительные токоотводы, зажимы и т. п. выполнены из Al, покрытого слоем Pb. В. Л.

55047 П. Конструкция аккумулятора. Бон (Battery construction. Bone James S.) [Eagle-Picher Co.]. Пат. США 2740821, 3.04.56

Батарея Ag — Zn-аккумуляторов оформлена конструктивно в виде столба в кожухе квадратного сечения без дна из сополимера винилхлорида и винилацетата с растворимым пластификатором, напр., диоктилфталатом с эфиром рицинолевой к-ты. По внутреннему периметру кожуха имеются выступы, на которые укладываются металлич. пластинки, разделяющие элементы батареи. Порядок сборки элементов следующий: сначала в кожух вклеивается квадратная пластина из никеля или тонкой никелированной латуни, окантованная композицией из фенольной смолы и сополимером бутадиена с акрилонитрилом, диспергированным в метилэтилкетоне (коррозит). На никелевую пластину накладывается пористый электрод из окиси серебра, на него — сепаратор из материала, впитывающего щелочь, затем электрод из губчатого цинка и снова окантованная коррозитом никелевая пластина. Электроды несколько меньше никелевых перегородок. В то время, как перегородки ложатся и наклеиваются на внутренние бортики кожуха, электроды должны точно вписываться в пространство между бортиками. Таких ячеек, соединенных последовательно через никелевые перегородки,

набирается любое число в зависимости от длины кожуха. К концевым никелевым пластинам припаиваются выводные контактные полоски. Электролит заливается в батарею через щели в боковой стенке кожуха. Б. Г.

55048 П. Электролитический процесс (Electrolytic process) [Rahm & Haas Co.]. Австрал пат. 167286 12.04.56

Патентуется способ получения слабой к-ты из ее соли путем электролиза в ячейке, содержащей р-р исходной соли и р-р сильной к-ты, разделенные диафрагмами, проницаемыми только для катионов (изготовленными на основе катионообменной смолы). С. Кругликов

55049 П. Электролитическая очистка урана. К у н и н (Electrolytic purification of uranium. K u n i n R o b e r t) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2739934, 27.03.56

Р-р полученный при выщелачивании урановых руд H_2SO_4, помещают в центральное пространство электролизера, отделенное от анодного и катодного пространств анионно-проницаемыми мембранами, состоящими из анионообменной смолы (Amberplex A-1). Электролизер выполнен из плексигласа, поперечное сечение 5×12,5 *см*². Электроды — Pt, сила тока 2 — 3 *а*, напряжение на ванне 5,5 *в*. Католит — водн. р-р Na_2SO_4 или 0,1 н. р-р $(NH_4)_2SO_4$. Анолит — разб. р-р H_2SO_4. При электролизе U мигрирует в анодное пространство, катионы других металлов остаются в центральном пространстве, католит сильно подщелачивается. После конца электролиза смешивают католит и анолит, удаляют осадившуюся U_3O_8 и оставшийся р-р используют в качестве католита в последующем электролизе. Во время электролиза из центрального пространства удаляется 71—79% U. Я. Лапин

55050 П. Электрополировка в растворе фосфорной кислоты. К у ч, Б р е н н е р (Electropolishing with phosphorous acid. C o u c h D w i g h t E., B r e n n e r A b n e r) [United States Secretary of Commerce]. Пат. США 2740755, 3.04.56

Патентуется способ электрополировки различных металлов: Al, Cu, Zn, Ag, Mo, Cd, Ni, латуни и нержавеющей стали в ванне, состоящей в основном из 60—100 вес. % H_3PO_4, $D_a = 5 - 100$ *а/дм*², т-ра 20—100°, время 2—15 мин. Для электрополировки нержавеющей стали используются р-р состава (в вес. %): H_3PO_4 90, H_2O 10; $D_a = 10 - 40$ *а/дм*², т-ра 30—90°, время 10 мин. Al, полируется в р-ре состава (в вес. %): H_3PO_4 60, глицерин 40; $D_a = 50 - 100$ *а/дм*², т-ра 20—60°, время 2—10 мин. Ag — в р-ре состава (в вес %): H_3PO_4 85—90; H_2O 0—10, HF 5; $D_a = 50 - 100$ *а/дм*², т-ра 30—70°. время 2—15 мин. Латунь — в р-ре состава (в вес. %): H_3PO_4 80; HF 10; C_2H_5OH 10; $D_a = 10 - 40$ *а/дм*², т-ра комнатная время 2—10 мин. Я. Лапин

55051 П. Зеркальная полировка поверхности олова. И с и к а в а (錫金屬表面の光澤處理法．石川秀明), Японск. пат. 2009, 26.03.55

Sn-пластинку травят и обезжиривают в р-ре H_3PO_4+ + NaOH. Затем для удаления этих примесей к р-ру добавляют Na_2SiO_3 и для ускорения процесса очистки добавляют небольшое кол-во поверхностноактивного в-ва. В результате этого поверхность Sn-пластинки окисляется, покрывается пленкой SnO_2 и обладает хорошими корозионнозащитными свойствами. pH р-ра оказывает большое влияние на качество образующейся пленки, поэтому в качестве маточного р-ра лучше всего использовать р-р NaH_2PO_4 при использовании смеси р-ров Na_2HPO_4 и Na_3PO_4, снижается качество пленки SnO_2. Большое значение имеют также т-ра и время обработки. Наилучший результат был получен при т-ре, близкой к точке кипения, при продолжительности процесса, равной 10 мин. П р и м е р. Состав р-ра (в *г/л*); H_3PO_4 60, NaOH 25, Na_2SiO_3 25, поверхностноактивное в-во (соль эфира серной к-ты) 1—2; содержание NaH_2PO_4 составляет ~8% от всего кол-ва р-ра. В этом р-ре обработали Sn-пластинку. Т-ра р-ра была близка к точке кипения, время обработки 10 минут. В результате получили блестящую хим. стойкую поверхность, покрытую SnO_2. З. Завьялов

55052 П. Меднение. К р а н с б е р г, О с т е р х а у т (Electrolytic deposition of copper. C r a n s b e r g R o l f, O o s t e r h o u t H e n d r i c u s A n d r e a s V a n) [N. V. Metallic Industry]. Пат. США 2742412, 17.04.56

Патентуется блестящее меднение из сульфатного электролита (150 *г/л* $CuSO_4$ + 15 *г/л* H_2SO_4) с добавкой (5—100 *мг/л*), состоящей из тиомочевины, аллилтиомочевины или ацетилтиомочевины, и наполнителя — глицерина, гликоля, моноэтилового эфира этиленгликоля и монобутилового эфира диэтиленгликоля. М. Мельникова

55053 П. Блестящее меднение. К р а н с б е р г, О с т е р х а у т (Bright copper plating bath. C r a n s b e r g R o l f, O o s t e r h o u t H e n d r i c u s A n d r e a s V a n) [N. V. Metallic Industry]. Пат. США 2742413, 17.04.56

Патентуется блестящее меднение из сульфатного или борфтористого электролита с добавкой (5—50 *мг/л*), состоящей из тиомочевины, аллилтиомочевины, ацетилтиомочевины, и наполнителя — ксантина и его метильных гомологов, гексаметилентетрамина, пиридина и морфолина (кофеин, теобромин, теофилин). М. Мельникова

55054 П. Блестящее цинкование. Г о ф м а н (Zinc plating brightener. H o f f m a n R a y m o n d A.) [Allied Research Products, Inc.]. Пат. США 2740754, 3.04.56

Патентуется недорогая добавка для электролитич. осаждения Zn из цианистых электролитов, дающая блестящие, голубовато-серебристые Zn-покрытия. Конц-ия добавки 0,001—0,0035% (в пересчете на сухое в-во). Состав добавки (в вес. %): анидоальдегидбисульфит 44—60; клей 10—24; поливиниловый спирт 8—12; лигнинсульфит Na 8—20 (в пересчете на сухое в-во). Иногда в состав добавки входит инертный наполнитель (Na_2SO_4). Добавка представляет собой порошок, который растворяют в горячей воде и в виде 5 — 25%-ного р-ра вводят в ванну (оптимально 15%-ный р-р). Введение добавки позволяет расширить интервал $D_к$, улучшает кроющую и рассеивающую способности в области низких $D_к$. Оптимальная т-ра р-ра 24—35°. Осадки, полученные при применении этой добавки, износо- и коррозионностойкие. Я. Лапин

55055 П. Хромирование алюминия. Ф о р е с т е к (Electrodepositing chromium on aluminum. F o r e s t e k C l a r e n c e W.). Пат. США 2739932, 27.03.56

Изделия из Al или его сплава вначале травят в р-ре, содержащем H_2SO_4 или другие в-ва, затем переносят в цинкатный р-р, где удаляются остатки окисной пленки с поверхности и осаждается сравнительно тонкий слой металлич. Zn (время 30 сек. — 1 мин., т-ра 30—35°). Затем изделие помещают в конц. водн. р-р, содержащий 320—480 *г/л* CrO_3 и 3,2—4,8 *г/л* H_2SO_4. Для удаления Zn-слоя в этой ванне дают D_a =64—84 *а/см*², затем $D_к$ должна быть уменьшена до 14— 64 *а/см*² для дальнейшего хромирования. Я. Лапин

55056 П. Электроосаждение Cr-Ni-сплавов. К у э й л и (Electroplating chromium-nickel alloy coatings. Q u a e l y M a r t i n F.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2739108, 20.03.56

Сплавы Ni-Cr осаждаются в электролите, содержащем 150—300 *г/л* CrO_3 и 13—60 *г/л* $NiCl_2$; весовое отношение Cr/Ni = 4 : 1 — 14 : 1; $D_к$ = 40—200 *а/дм*²,

напряжение 12—15 *в*, т-ра <40° (25—35°). Электролит содержит до 10 *мл/л* растворимой органич. к-ты, улучшающей рассеивающую способность ванны, в некоторых случаях этой к-той является лед. CH_3COOH (~3—10 *г/л*). Могут применяться пропионовая, лимонная, муравьиная или щавелевая к-ты или смесь двух или более к-т. Сплав Ni-Cr имеет серебристый блестящий цвет и прекрасную сцепляемость. При обработке покрытия в конц. $HClO_4$ в течение нескольких секунд оно приобретает черный цвет. Вода для приготовления электролита должна быть дистил. или деионизированной. Аноды — Pb, уголь, графит или другие нерастворимые материалы. В течение 5 мин. осаждается значительной толщины осадок состава (в вес. ч.): Cr 4—6; Ni1. При испытании в холодных р-рах минер. к-т (5%ной H_2SO_4) покрытие показывает удовлетворительную коррозионную стойкость. Я. Лапин

55057 П. Электроосаждение тройных сплавов. Череза (Electrodeposition of ternary alloys. Ceresa Myron) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2739933, 27.03.56

Патентуется осаждение сплава состава (в %): Cu 50—75, Sn 15—35, Zn 5—20 из цианистых р-ров, содержащих 0,24—24 *г/л* молибденовой к-ты и 0,004—4 *г/л* 1 ацетил-2-тиогидантоина в качестве блескообразователя. Электролит состоит из цианида щел. металла, ZnO, CuCN, станната и карбоната щел. металла и содержит, по крайней мере, одно соединение 2-тиогидантоина, выбранное из числа его производных, имеющих ядро —CH — N — CS — N — CO—в кол-ве 0,004—4 *г/л*. Оптимальная т-ра 65°, $D_к$ до 20 *а/дм²*, осадки получаются гладкие, блестящие, мелкозернистые нехрупкие и свободные от питтинга. Наряду с постоянным током можно применять наложение переменного тока на постоянный или ток, периодически меняющий свое направление, но результат при этом хуже. Я. Лапин

55058 П. Защитное устройство. Бейкер, Матсон, Паджитт (Protective arrangement. Baker Ralph W., Mattson George W., Padgitt Frank L.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2729239, 3.01.56

Фильтрация жидкого металлич. Na, получаемого электролизом NaCl, производится на барабанном фильтре под давл. (0,14—0,21 *ати*) N_2 во избежание окисления Na кислородом воздуха. Патентуется устройство для автоматич. поддержания давления N_2 в камере фильтра и трубопроводах. Ю. Скорецкий

См. также: Искажение полей в моделируемых электролитич. ваннах 54034. Определение в-в в ваннах для хромирования: Fe 54705; SO_4^{2-} 54721. Анализ р-ров травильных ванн 54733. Электролиз в криолитоглиноземных расплавах 54042. Сточные воды гальванических цехов 55241. Автоматика в глиноземном произ-ве 56683, 56684

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

55059. Высокоглиноземистая область диаграммы равновесия CaO — MgO — Al_2O_3 —SiO_2. Де-Врис, Осборн (Phase equilibria in high — alumina part of the system CaO — MgO — Al_2O_3 — SiO_2. De Vries R. C., Osborn E. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 1, 6—15 (англ.)

Изучались кристаллич. и стекловидные фазы следующих тройных диаграмм: $CaAl_2Si_2O_8$— $Ca_2Al_2SiO_7$ — $MgAl_2O_4$; $Ca_2Al_2SiO_7$ — $MgAl_2O_4$ — Al_2O_3; $CaAl_2Si_2O_8$— MgO — Al_2O_3; $CaAl_2Si_2O_8$ — Mg_2SiO_4 — $MgAl_2O_4$; $CaAl_2Si_2O_8$ — MgO — Mg_2SiO_4, входящих в область >35% Al_2O_3 4-компонентной системы CaO — MgO — Al_2O_3 — SiO_2. Существуют 4 инвариантные точки, соответствующие все перитектич., находящиеся вблизи грани CaO — Al_2O_3 — SiO_2 тетраэдра и содержащие ≤5% MgO и 35—44% Al_2O_3. Т-ры инвариантных точек находятся в пределах 1350—1475°. Независимо от исходного содержания Al_2O_3 первичная жидкая фаза появляется в относительно узком температурном интервале и содержит всегда ~40% Al_2O_3. Высокоглиноземистая область изучаемой системы характеризуется преобладающим объемом первичной шпинели при высоких т-рах ликвидуса. Шпинель является также одной из фаз в 4 инвариантных точках и одним из продуктов кристаллизации во всей изученной области данной 4-компонентной системы. А. Говоров

55060. Рентгенографический метод обратной съемки от плоского шлифа с увеличенным углом отражения. Штапельфельдт (Röntgenographisches Rückstrahlverfahren mit erweitertem Glanzwinkelbereich. Stapelfeldt F.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 1, 1—3 (нем.)

Рентгенографический метод обратной съемки от плоских образцов позволяет получить на крупных (неизмельченных) образцах рентгенограммы, подобные порошковым. Но существующие камеры для обратной съемки дают неполные рентгенограммы, которые нельзя непосредственно сопоставлять с порошковыми, так как общий угол отраженных лучей ≤180°. Автор нашел способ увеличить последний до 270°, устанавливая образец в центре обычной камеры для порошковых рентгенограмм, таким образом, чтобы рентгеновский пучок падал только на одно ребро образца, одна из смежных граней последнего расположена перпендикулярно, а другая — параллельно пучку лучей. А. Говоров

55061. Влияние «обратного» электроосмоса и натриевого ионообмена на проницаемость каолинита. Майклс, Лин (Effects of counterelectro-osmosis and sodium ion exchange on permeability of kaolinite. Michaels A. S., Lin C. S.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1249—1253 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 43578.

55062. Влияние степени дисперсности, состояния поверхности и морфологии глин на их физические свойства (особенно на Нападский каолин). Юхас (Agyagféleségek diszperzitásfokának, felületi állapotának es morfálógiájanak hatása fisikai tulajdonságaikra különös tekintettel a nadapi kaolinra. Juhász Zoltán), Epitöanyag, 1955, 7, № 9, 336—345 (венг.)

55063. О гранулометрическом составе глин. Нанди (On the particle size distribution of clays. Nandi D. N.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 2. 78—82 (англ.)

Проведено сравнительное определение гранулометрич. состава 8 разновидностей глинистого сырья (I комовая глина, 4 каолина, 3 огнеупорные глины) при использовании аппарата Андрюса для отмучивания, пипетки Андреасена и гидрометра Казагранде. Аппарат Андрюса оказался наиболее пригодным для работы с огнеупорными глинами, а гидрометр и пипетка Андреасена — для каолинов. Установлено, что об обрабатываемости глин можно судить по содержанию частиц <10 μ, располагая одновременно такими их характеристиками, как обменная способность, кол-во органич. примесей и минералогич. состав. Библ. 27 назв. М. Карапетьянц

50064. Лабораторное исследование флокуляции глинистых суспензий. Леклер, Паке (L'étude en laboratoire du phénomène de la floculation des eaux

argileuses. Leclercq R., Paquet R.), Ann. mines Belgique, 1956, Num. spec. juin, 109—113 (франц.)

55065. **Влияние восстановительной атмосферы на скорость замедленной инверсии кремнезема. Токуда** (還元性雰圍氣が珪石の遲鈍型轉移速度におよぼす影響. 德田種樹), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 715, 589—590 (японск.)

См. также: Систематика кристаллич. структур силикатов 53722. Определение Sr в силикатах 54685. Активность силикатных расплавов 53888

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

55066. **Симпозиум по огнеупорам, зернистым веществам и по графиту для ядерных реакторов. Обзор огнеупоров. Ямаути. Эксперименты по изготовлению и применение углеродистых керметов. Кавасима. Эксперименты по изготовлению и применение углеродистых керметов. Киёура, Сата. Аппаратура для измерения характеристик огнеупоров и методика экспериментов с ними. Ямаути. Исследование керамических покрытий. Танака. Свойства сверхтвердых материалов и их применение. Мацуяма. Просеивание и сортировка сыпучих веществ и распределение по величине зерен. Тюдзё, Зернистость фарфоровых смесей. Сугахара. Свойства зернистых веществ, применяемых в гончарном производстве. Проблемы обработки глин. Сираки. Свойства зернистых веществ. Оно. Механическое исследование зернистых веществ для изготовления огнеупорного кирпича. Тани** (耐熱材料, 粉體．原子炉用黑鉛のシンポシウム．耐熱材料の概要．山內俊吉. 炭化物サーメットの製造實驗と應用．河嶋千尋酸化物サーメットの製造實驗と應用．清浦雷作, 佐多敏之. 耐熱材料の性質測定裝置と試驗方法．山內俊吉．セラミックコーチングの研究．田中廣吉．超硬材料の性質とその應用．松山芳治．粉體の篩分けと整粒ならびに粒徑分布. 中條金兵衛．陶磁器調合物の粒度. 菅原敏夫．粘土工業における粉體の性質．特に粘土に關する取扱い上の諸問題．素木洋一. 粉體の性質．大野正夫. 耐火煉瓦の成形に關する粉體の力學的研究.谷哲郎), 窯業協會誌. Ёгё кёкайси, J. Ceram., Assoc., Japan, 1956, 64, № 721, 109; 110—115; 115—121; 122—126; 126—130; 130—135; 135—138; 143—145; 145—149, 149—153; 153—158; 158—163 (японск.)

55067. **Пути механизации производства фарфоровой и фаянсовой посуды. Юрчак И. Я., Тряпкин Е. Г., Городов Н. Н., Ковельман Г. А., Энтелис Ф. С.,** Тр. Гос. н.-и. керам. ин-та, 1956, № 3, 3—30

Даются эскизы поточных линий по формованию чашек и кружек, чайников и сахарниц, тарелок и блюдцев, формования методом литья салатниц, селедочниц и других фасонных изделий. В поточные линии включаются и сушильные агрегаты. Кратко описывается проект специализированной автоматич. линии литья гипсовых форм для тарелок, на которой автоматизируются операции дозировки гипса и воды, затворения гипсового теста, отливки форм и выдачи их через переставитель в сушило. Механизация изготовления капсельной массы намечается применением шликерного способа, не требующего предварительной сушки глин. В заключение высказываются соображения о необходимости типизации технологич. агрегатов. С. Туманов

55068. **Стекло в фарфоре. Сильвестрович С. И.** В сб.: Физ-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 199—214

Приводятся результаты исследования ряда однотипных фарфоров, содержащих в качестве плавней различные по составу и кол-ву искусственно синтезированные стекла с известными свойствами. В составе массы электротехнич. фарфора (глина часовярская 18,8%, каолин просяновский 27,5%, кварцевый песок 16,2%, синтезированное стекло 37,5%) соотношение глинистых компонентов и кварца оставалось постоянным, а вместо полевого шпата вводилось синтезированное стекло в кол-ве 37,5 и 45,0%. Синтезированные стекла практически находились в пределах двойной системы полевой шпат — кордиерит ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$). Стекла плавились при т-ре 1450° и вводились в фарфоровые массы в тонкодисперсном состоянии. Образцы изготавливали методом пластичного формования и предварительно обжигали до 900°. Окончательный обжиг образцов производился при т-рах 1040, 1320 и 1380° (с 2-часовой выдержкой). Косвенными методами исследования изучены температурные пределы образования жидкой стеклофазы и характер изменения ее вязкости; общая склонность к кристаллизации синтетич. стекол; растворяющая способность стеклофазы в фарфорах по отношению к другим их компонентам (кварцу). Установлено, что наибольшая степень спекания и уплотнения отмечается у фарфоров, содержащих полевошпатовое стекло, а особенно у фарфоров со смешанным полевошпатово-кордиеритовым стеклом. Это обусловлено сильно развитой стеклофазой, характеризующейся достаточно высокой вязкостью, относительно малым температурным градиентом вязкости расплава и повышенным растворяющим действием по отношению к другим компонентам. Указывается что роль стекла обусловливается оптимальным его кол-вом в фарфоре, а также видом и свойствами как самого стекла, так и кристаллич. фазы фарфора. Библ. 22 назв. Г. Масленникова

55069. **Отливка из щелочных шликеров. Часть III. Вильямсон** (Casting from alkaline slips. Part III. Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1956, 23, № 8, 18—19, 21 (англ.)

Рассмотрены встречающиеся в практике нарушения технологич. процесса отливки тонкокерамич. изделий из щел. шликеров (Ш) в гипсовые формы, дефекты изделий и методы борьбы с ними. Повышение об. веса Ш до 1,79—1,82 *г/см*^{3} увеличивает скорость набирания слоя (СНС). Ш, содержащий электролит в кол-ве, придающем ему миним. вязкость, обладает малой СНС; для повышения СНС рекомендуется увеличивать в Ш содержание твердой фазы. СНС возрастает при увеличении кол-ва отощающих компонентов или при укрупнении зерна. Массы с большим содержанием пластичных глин имеют малую СНС и нестабильны. СНС возрастает по мере замещения Na_2SiO_3 углекислой содой. Для уменьшения брака по заливным пятнам рекомендуется уменьшать давление в трубопроводе, медленно открывать кран питающего клапана, не переносить шланг от одной формы к другой в открытом состоянии, смачивать формы, применять воронку для глубоких форм. Раковины в изделиях образуются вследствие наличия воздуха в Ш, захватывания воздуха при заливке Ш в форму и за счет воздуха в порах формы, введения в массу отходов литья, подсоса воздуха мембранными насосами, захватом воздушных пузырей с поверхности. Рассмотрены причины, вызывающие объемную и поверхностную тиксотропию фаянсовых и фарфоровых Ш в процессе их приготовления, хранения и использования; получение малопрочных отливок; образование жмотин. Часть II см. РЖХим, 1957, 20110. В. Злочевский

55070. **Дискуссия по статье: Дитцель, Мостецкий «Литейные массы и литейные формы». Кифер. Ответ авторов** (Bemerkungen zu der voranstehenden Veröffentlichung «Gießmassen und Gießformen» von Dietzel A., Mostetzk[illegible]

von E. Kieffer), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 8, 258, 259 (нем.)

Указывается, что в статье Дитцеля и Мостецкого (РЖХим, 1956, 51614) не принимается во внимание необратимый процесс изменения гипсовых форм, происходящий за счет хим. обмена между содержащим соду шликером и гипсом. Если учесть, что гипсовая форма в процессе использования делает 60—70 оборотов и проходит 6—8 циклов промежуточной сушки, при которой отложившийся в процессе обмена Na_2SO_4 так и остается в ней, то это приводит к весьма значительным изменениям в структуре поверхностного слоя формы, соприкасающегося со шликером. Этот процесс следует учесть при изучении системы гипсовый черепок — шликер. Авторы, исходя из замечаний д-ра Киффера о хим. обмене в случае проведения опытов со шликером не на дистил. воде, а 0,1%-ном содовом р-ре, вводят некоторые поправки в коэф. диффузии гипса, учитывающие его изменения от первой отливки до полного износа. гипсовых форм. Г. Масленникова

55071. **Обжиг фарфора в туннельной печи. Мир** (Qualitätsporzellane im Tunnelofen. Miehr Wilhelm), Keram. Z., 1957, 9, № 1, 13—14 (нем.)

Описываются преимущества обжига хозяйственного фарфора в туннельных печах по сравнению с обжигом в круглых периодич. горнах в отношении экономичности расхода топлива, обслуживания, создания нормальных условий труда по выборке и ставке изделий. С. Туманов

55072. **О развитии хозяйственной керамики. Леле** (On the development of village pottery. Lele R. V.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 3, 145—146 (англ.)

Описываются пути развития керамики в Индии. В качестве основного направления указывается путь максим. снижения т-ры обжига, в результате которого пришли к следующему составу (в вес. %): фритта F-4 (325 меш) 31, пластичная глина 20, полевой шпат 49. Материал обжигается до 730° в течение 2,5 час. с выдержкой при максим. т-ре в течение 15 минут; водопоглощение составляет 0,3%. Состав фритты F-4: Li_2O 0,25, Na_2O, 0,50, Na_2F_2 0,25, Al_2O_3 0,417, B_2O_3 0,208, P_2O_5 0,625. Приводится состав глазури (в вес. ч.): фритта 59/135 100, бентонит 1,0—1,5, вода 45—50. Состав фритты 59/135: Li_2O 0,23, Na_2O 0,27, PbO 0,50, B_2O_3 0,03, SiO_2 1,56. Подобные композиции используются при изготовлении фарфоровой посуды, низковольтных изоляторов, черепицы и т. д. Оформление изделий может осуществляться пластичным формованием, литьем и прессованием. Г. Масленникова

55073. **Фарфоровые радиаторы. Валента** (Porcelánové radiátory. Valenta Ladislav), Sklář a keramik, 1957, 7, № 2, 48 (чешск.)

На з-де электрофарфора «Лоуны» (Чехословакия) в 1956 г. организовано произ-во глазурованных фарфоровых радиаторов (ФР) для отопления с 5, 10 и 15 ребрами. Полезная площадь теплоотдачи 1,5, 3 и 4,5 *м²*, вес 35, 70 и 105 *кг*. Коэф. теплопередачи ФР от воды (80°) к воздуху (20°) 7 *ккал/м град час* (на 15% ниже, чем у металлич.). Опытные радиаторы успешно проработали уже >2 лет. Они выдерживают максим. давл. 12 *атм*, рабочее давл. 4 *атм*, т-ра до 110°. ФР с большим успехом применяют в больницах и на з-дах хим. пром-сти. С. Глебов

55074. **Приготовление кристаллов титаната бария. Нисиока, Сэкикава** (Preparation of barium titanate single crystals. Nishioka A., Sekikawa Kyozo) «Repts» Electr. Commun. Lab., Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1956, 4, № 3, 17—21 (англ.)

Доказано преимущество использования в качестве флюса KF по сравнению с флюсами Na_2CO_3 и $BaCl_2$ при выращивании тонких слоев монокристаллов титаната Ba. Были выращены монокристаллы титаната Ba длиной в 20 *мм* и толщиной 0,1 *мм*. Измерялись зависимость т-ры Кюри, постоянной решетки и проводимости в кристаллах от содержания Fe (от 0,2 до 10 *ат.* %). Г. Заводная

55075. **О ферромагнитных соединениях окислов металлов и новом способе их получения. Краузе** (O ferromagnetycznych związkach tlenków metali i nowej metodzie ich otrzymywania. Krause A.), Przem. chem., 1956, 12, № 11, 623—625 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны магнитные свойства и способ получения ферромагнитных соединений окислов металлов, основанный на совместном осаждении в нейтр. или слегка щел. среде гидроокисей Mg, Ba, Zn, Cu, Mn, Ni и Co в присутствии γ-FeOOH. Осаждение происходит в течение 1—3 часов при 20°, затем осадок промывают, сушат на воздухе при 50—100°, обжигают при 700—1000° и охлаждают (можно охлаждать быстро). Полученные ферриты (Ф) тверды и большей частью сильно магнитны. Ф 1/24 FeO·1 CoO·6 Fe_2O_3 становится магнитным уже после сушки, теряет магнитные свойства при 500° и вновь их приобретает при 600°, имеет 2 точки Кюри. Ф Mg в широких пределах от 1 MgO·10 Fe_2O_3 до 80 MgO·Fe_2O_3 являются ферромагнитными соединениями. Метод получения Ф различного состава и свойств несложен, дешев и может быть легко организован в промышленном масштабе. Библ. 18 назв. С. Глебов

55076. **Ферриты. Такасаки** (フェライト．高崎晃昇），マシナリー，Масинари, Machinery (Japan), 1956,19, № 7, прилож. 72—76 (японск.)

55077. **Хранение глины под открытым небом и в закрытых складах на кирпичных заводах. Ханке, Готшлинг, Мюллер** (Halde und Sumpfhaus im Ziegeleibetrieb. Hanke Heinz, Gottschling Herbert, Muller Georg), Silikattechnik, 1957, 8, № 2, 58—61 (нем.; рез. англ., русск.)

55078. **Величина пор, ее измерение и практическое значение. Баттеруэрт** (Pore sizes, their measurement and significance. Butterworth B.), Claycraft, 1956, 30, № 1, 2—9 (англ.)

С помощью аппарата, являющегося видоизменением прибора Риттера и Дрейка и подробно описанного в другом сообщении (Watson A., May J. O, Butterworth B, Trans. Brit. Ceram. Soc., в печати), определена величина пор 6 образцов кирпича полусухого прессования, 7 образцов кирпича, полученного пластичным формованием из крутого теста, 11 образцов кирпича обычного пластичного формования, 4 образцов облицовочных плит обожженных в лабор. условиях, и образцов кирпича, подвергнутых повторному обжигу при 1000, 1050 и 1100°. Установлено, что по мере повышения т-ры обжига поры укрупняются при сохранении той же общей пористости, причем особенно значительные изменения размеров пор происходят в интервале т-р 900—1000°. Указана тесная связь морозостойкости кирпича с размерами пор. Библ. 13 назв. М. Карапетьянц

55079. **Проблемы сушки. Блум** (Problems of drier operations. Blume A. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 1, 471 (англ.)

Рассмотрены вопросы организации сушки изделий на з-дах грубой керамики, связанные с периодичностью работы прессов и с изменениями потребности тепла в зависимости от сезона. Н. Згонник

55080. **Теплотехнические исследования пустотелого строительного кирпича. Шолль** (Wärmetechnische Untersuchungen an verschiedenen Hochlochziegeln. Scholl Fritz), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 8, 268—273 (нем.)

Исследована теплопроводность (Т) пустотелого кирпича (ПК) сечением 240 × 175 *мм*, толщиной наружных стенок 10 *мм*, перегородок 6 *мм*, с 80—90 пустотами 3 типов: 1) ромбоидальными; 2) прямоугольными, расположенными последовательно; 3) прямоугольными, расположенными в шахматном порядке; площадь каждого отверстия 2 *см*². Для измерения Т был применен электрич. метод (Ziegelindustrie, 1951, 4, 484). Испытания показали, что наинизшую Т имеют ПК типа 3 с пустотностью 36% (0,2 *ккал/м·град·час*). Величины Т, полученные расчетным путем (РЖХим, 1957, 31559.) были несколько выше эксперим. (отклонения составляли 3—14%). При расчете Т введено понятие «среднего пути теплотока», представляющее собой среднеарифметич. максимум и минимум величин пути теплотока. Принимая во внимание, что ПК кладется в стены и ложком и тычком, автор приходит к заключению о предпочтительности использования ПК типа 1 (с ромбоидальными пустотами, пустотность 41%), так как его Т (0,306 *ккал/м·град·час*) одинакова в 2 перпендикулярных направлениях. Т. Ряховская

55081. **Еще раз о влажности пода кирпичеобжигательных печей.—** (Nochmals: Sohlenfeuchtigkeit in Ziegelbrennöfen.—), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 23, 867—869 (нем.)

Янашевский указывает, что уровень грунтовой воды не должен превышать 3*м* от пода печи, что удовлетворительный обжиг возможен при влажном грунте, при соответствующей садке с эффективной вентиляцией перед зоной обжига, что цвет кирпича в противоположность утверждению Мертена (РЖХим, 1957, 5234) от действия влаги не изменяется. Так как тепло проникает в грунт (причем граница проникновения проходит до окружности, описываемой радиусом, равным половине ширины кольцевой печи с центром, лежащим на продольной ее оси), то возникает необходимость устройства зональных подовых калориферов. Мертен против устройства подового калорифера, так как это, помимо конструктивного усложнения пода, нарушит тепловое равновесие в печи. И. Мушлин

55082. **Составление теплового баланса обжига кирпича. К а н В о н Д о** (벽돌공장에서의 열 발란스계산 실례와 그에 대한 고찰. 강 원 도), 과학과 기술(화학편), Квахак ка кисуль (хвахакпхён), 1956, № 9, 36—42 (кор.)

См. также РЖХим, 1957, 31569.

55083. **Обжиг в периодических печах, снабжённых стокером с нижней подачей. Т и н л и** (The firing of intermittent kilns by means of underfeed stokers. T i n l e y E. L.), Claycraft, 1957, 30, № 4, 240, 242, 244 (англ.)

Описана конструкция стокера, указаны свойства угля и рациональный метод контроля. М. Карапетьянц

55084. **Опыты обработки поверхности кирпича полисилоксанами. Э к л и н д** (Försök med ytbehandling av tegel med silikonpreparat. E k l i n d A k e), Tegel, 1957, 46, № 5, 70—73 (шведск.)

Поглощение влаги кирпичом и черепицей, пропитанных р-ром полисилоксанов (П), уменьшается, но замедляется и испарение из них влаги. Морозостойкость пропитанного П неморозостойкого кирпича понизилась, морозостойкий красный кирпич, пропитанный П и непропитанный, дал одинаковые результаты испытаний после 50 циклов замораживания. К. Герцфельд

55085. **Причины, вызывающие появление трещин на кирпиче, и предложения для их предотвращения. Ф е р н** (Cracked bricks: some causes, and suggestions for overcoming them. F e a r n N. S.), Claycraft, 1957, 30, № 4, 202—204 (англ.)

Более тонкий и равномерный помол компонентов и более тщательное их смешение способствуют уменьшению трещин. Предложен ряд мер, обеспечивающих надлежащий помол, смешение и формование. М. Карапетьянц

55086. **Изучение огнеупорных материалов. Я н ь Д у н-ш э н** (關于發展耐火材料研究的一些意見. 嚴東生), 科學通報, Кюсюэ тунбао, 1956, № 7, 61—66 (кит.)

55087. **Поощрение промышленных исследований. Часть II. Ч е с т е р с** (L'encouragement à la recherche productive. C h e s t e r s J. H.), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 32, 9—15 (франц.; рез. англ., нем.)

Приведены примеры приложения теоретич. данных к промышленным исследованиям в области огнеупоров на металлургич. з-дах United Steel (Англия). Часть I см. РЖХим, 1957, 16274. В. Злочевский

55088. **Применение пирофиллита для изготовления огнеупорных бетонов и огнеупоров пластичного формования. Г а у э р, Б е л л** (The use of pyrophyllite in castable and plastic refractories. G o w e r I r v i n g W., B e l l W i l l i a m C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 7, 259—264 (англ.)

Проведены опыты изготовления из природного пирофиллита (П) огнеупорных бетонов и огнеупоров пластичного формования. Для этой цели дробили П (в вес. %): SiO_2 75,0, Al_2O_3 20,0, Fe_2O_3 1,15, п.п.п.3,7, отсевали мелочь <0,3 *мм* и из крупных зерен П с подобранным зерновым составом изготовляли огнеупорные бетоны (80% П + 20% высокоглиноземистого цемента). Образцы уплотняли вибрацией, обжигали при 870, 1093 и 1260° и определили $\sigma_{сж}$, пористость, дополнительный рост при 1350 и 1450° и деформацию под нагрузкой 1,75 *кг/см*² при 1350° в течение 100 час. Кроме того, из смеси 75—87% П + 25% пластичной глины (или 3% бентонита) изготовляли образцы огнеупоров пластичным формованием. Полученные данные о свойствах П-бетонов и П-огнеупоров сравнены с данными для огнеупорных бетонов на основе шамота и со свойствами высокоответственных шамотных и П-огнеупоров, выпускаемых пром-стью США. Механич. свойства П-бетонов ниже, чем у шамотных огнеупорных бетонов, но зато они обладают меньшей теплопроводностью (~в 2 раза), что объясняется расширением П в обжиге. Огнеупоры пластичного формования на основе П более устойчивы под нагрузкой при высоких т-рах и дают при повторном нагреве до 1350° дополнительный рост от +0,5 до 1,3%, а шамотные огнеупоры — усадку 1,6—0,4%. С. Глебов

55089. **Жаропрочная керамика. Н а в а** (耐熱礎器. 名和二郎), 金屬, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 4, 328—331 (японск.)

55090. **Кирпич для агломерационных печей. М о р и** (造塊用煉瓦の諸問題. 毛利定男), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 731, C459—C462 (японск.)

55091. **К вопросу об изучении скорости обжига огнеупорных изделий. С а в ь о л и, М а т т у** (Contribution à l'étude de la vitesse cuisson des produits refractaires. S a v i o l i F., M a t t u F.), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 33, 7—10. Discuss. 10 (франц.; рез. англ., нем.)

Анализированы факторы, определяющие скорость спекания и кривую обжига (т-ра — время) керамич. изделий в области высоких т-р. Изложена методика определения скоростей р-ции при обжиге изделий и расчета конечной пористости обожженных изделий, P_T. При обжиге в области высоких т-р (превышающих т-ру удаления газообразных продуктов) спекание черепка вызывает снижение пористости изделия. Поэтому изучение изменения пористости в процессе обжига: $dp / p = Ae^{-\alpha/F(t)} \cdot dt$ характеризует ход р-ции. Здесь A — множитель из ф-лы Аррениуса, α — отношение

между теплотой мол. активации и константой газа, $F(t)$ — функция, выражающая зависимость т-ра — время. Значение P_{T_9} для случая, когда $F(t)$ представляет собой прямую линию, определяется по ф-ле: $\lg P_{T_9} = 2A / u T_{макс} \cdot e^{-\alpha/T_{макс}}$, где u — скорость обжига, град / мин, $T_{макс}$ — максим. т-ра обжига. Последняя ф-ла была экспериментально проверена при обжиге чистого каолина на т-ры 1150, 1300 и 1450°, при одинаковой $u = 5$ град / мин. Опыты позволили рассчитать α и A. По ф-ле возможно рассчитать различные кривые обжига, обеспечивающие получение изделий с одинаковыми значениями P_{T_9}, изменяя $T_{макс}$ и длительность выдержки при этой т-ре. С. Глебов

55092. **Предложения по улучшению техники обжига глинозема в Пинъяне провинции Чжэцзян. Л у Ц з о т и н** (浙江平陽現行煉礬技術改進的我見. 盧作霆), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 11, 493—496; № 12, 524—527, 537 (кит.)

55093. **Лабораторные опыты гранулирования магнезитовой тонкомолотой шихты заправочного порошка мартенита. Л и в с о н З. А., К о з л о в а Е. И.,** Огнеупоры, 1957, № 1, 32—38

Освещены результаты ручного гранулирования сухого порошка мартенита и обжига высушенных при 100° гранул (Г) в лабор. вращающейся периодич. печи, диам. 180, длиной 300 *мм*, при 400—900° в течение 1 ч. 20 м. до 2 час. Шихты мартенита (в вес. %): каустич. магнезит (пыль из мультициклонов) 45—70, доломит 0—50, известь 22—0, железная руда 8—5; в две шихты вводили 0,5% сульфитно-спиртовой барды, а в две — не вводили. Влажность шихт 19,8—24,2%. Шихты порошка хорошо гранулируются, причем ~ ~87—95% Г имеют диам. 5—12 *мм*. После обжига при 900°Г имели достаточную механич. прочность и мало истирались в печи. Добавка барды не дала удовлетворительных результатов. Режим обжига не влиял на прочность Г, образование мелких фракций и на пылеобразование. В. Злочевский

55094. **Трехфазная печь для плавки карбида бора и опыт ее эксплуатации. Л а п и н О. Ф., Х р у щ е в М. С., Г о р о д и с с к а я Е. Я.,** Абразивы, 1956, № 17, 12—19

До 1954 г. B_4C получали в однофазных низкошахтных электропечах (ЭП) мощностью 365*квт* путем плавки на блок шихты, состоящей из $B_2O_3 + C$. Выход B_4C, при общем весе блока 75 *кг*, составлял 14,8 *кг/час*, в том числе 89,5% 1-го сорта. В результате освоения технологии плавки в 3-фазной ЭП мощностью 636 *квт* выход B_4C, при общем весе наплавленного блока 156,6 *кг*, составил 30,6 *кг/час*, выход 1-го сорта повысился до 95%. Особо важное значение для получения B_4C с миним. содержанием графита имеет величина рабочего напряжения: при переходе с напряжения в 88 на 105 *в* выход 2-го сорта снизился на 10—15% без ухудшения расходных показателей по B_2O_3 и электроэнергии. С увеличением высоты шахты улучшилось использование тепла отходящих газов для дегидратации B_2O_3 и уменьшились ее потери вследствие испарения. Описан порядок подготовки 3-фазной ЭП к плавке, обеспечивающей получение оптимальных результатов. А. Новиков

55095. **Резка и изготовление образцов из огнеупорных материалов разного типа для физических испытаний. Б е р т а ц ц о н и** (Taglio e squadratura di materiali refrattari di vari tipi per prove fisiche. B e r t a z z o n i V i t t o r i o), Ceramica, 1957, 12, № 1, 45—46 (итал.)

В Болонском университете (Италия) произведено сравнение стоимости изготовления образцов из шамотных огнеупоров с содержанием 25—30% и 42—44% Al_2O_3, муллитовых, магнезитовых и др. на станке с алмазными коронками и с резцами из WC, TiC или SiC на связке из металлич. Co. Образцы имели размеры: цилиндрич. диам. 50 и 35 *мм*, высоту 50 *мм*, куб. 50 × × 50 × 50 *мм*, призматич. 5 × 5 × 65 *мм*. При диам. 250—300 *мм* кругов с пластинками из карбидов 5 × × 4 × 8 *мм* допустимая окружная скорость резки (в сухую) составляла 20—25 *м/сек*, тогда как при алмазном сверлении 2 *м/сек*, а при алмазной резке 18 *м/сек* при обязательном охлаждении водой под давл. 1,25 *кг/см²* и расходе 6,8 *л/сек*. Изготовление образцов при помощи карбидных резцов обходится в 20—30 раз дешевле. С. Глебов

55096. **Режущие инструменты из спекшегося глинозема. Р ы ш к е в и ч** (Spanabhebende Werkzeuge aus Sintertonerde. R y s h k e w i c h E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 1, 3—5 (нем.)

Режущий инструмент (РИ) из спекшегося Al_2O_3 (для обточки, сверловки и фрезирования) с пористостью $<1{,}5\%$ можно характеризовать следующими свойствами: $\sigma_{сж}$ 30 000 *кг/см²*, $\sigma_{из}$ 3500 *кг/см²*, $\sigma_{разр.}$ 2700 *кг/см²*, модуль упругости $3{,}8 \cdot 10^6$, модуль сдвига $1{,}3 \cdot 10^6$ *кг/см²*, микротвердость 3000 *кг/мм²*. При 550° РИ теряет $\leqslant 10\%$ прочности, химически устойчив, не липнет к металлам, обладает низким коэф. трения; недостаток его — низкая ударная вязкость. Широкое промышленное применение РИ до сих пор задерживалось весьма разнородными результатами его применения, связанными с неоднородностью РИ, переменной пористостью и размерами кристаллов. Так, увеличение пористости РИ на 10% снижает его прочность сразу на 50%. Указанные недостатки можно устранить точным соблюдением и контролем технологич. процесса произ-ва. Приведены результаты сравнительных испытаний карбидных пластинок для резцов и пластинок из спекшегося Al_2O_3 размером 12×12×6—8 *мм*, с радиусом лезвия 1—2 *мм*, при обточке стальных заготовок (твердость Rc 20—22, $\sigma_{разр}$ 85 *кг/мм²*), длиной 400—450, диам. 150—200 *мм*, на токарном станке, мощностью 15 *л. с.* при окружной скорости 100—350 *м/мин*, при толщине стружки 2,5—9 *мм* и подаче 0,25—0,28 *мм* за 1 оборот. Резцы из карбидных сплавов в таких условиях делали 1—2 прохода и снимали 6—8 *кг* металла, а резцы из Al_2O_3 (при зеркальной поверхности и абсолютно точных размерах цилиндра) делали в среднем 18—20 проходов, съем металла составлял 48 *кг*. Отдельные резцы давали без заточки съем 85—130 *кг* металла. На сталях, твердостью Rc 40—45 и 55—60 и спец. сплавах (Ковар), резцы из Al_2O_3 работали также удовлетворительно, снимая несколько *м* стружки, а резцы из карбидов снимали всего несколько *см* стружки или вовсе не работали. РИ из спекшегося Al_2O_3 является перспективным инструментом будущего. Н. Згонник

55097. **Абразивное зерно для шлифовальных кругов на керамических связках. Ф о р р е с т е р** (Abrasive grains for vitrified grinding wheels. F o r r e s t e r J o z e p h J., Jr), Ceramic Age, 1956, 68, № 6, 16—19 (англ.)

Описан технологич. процесс произ-ва (на з-дах фирмы «Карборундум», США) абразивного зерна, электрокорунда, применяющегося для изготовления шлифовальных кругов для стали, и SiC, используемого для кругов при обработке малопрочных на разрыв материалов (чугуна, стекла и др.). Для выплавки корунда применяют кальцинированный боксит (в вес. %): Al_2O_3 83, Fe_2O_3 7, SiO_2 6, TiO_2 3,5, $CaO + MgO + R_2O$ 1, кокс и железные стружки. Крупные кристаллы корунда получают при медленном охлаждении блока (<7 суток). Типичный состав электрокорунда (в вес. %): SiO_2 0,5—2, TiO_2 1,7—3,5, Fe_2O_3 0,3—1, Al_2O_3 93—97,5. SiC получают в разборных печах сопротивления длиной 6—12 *м*, мощностью 1000—3000 *квт*, из кварцевого песка (SiO_2 >99%) и высококачеств. кокса с добавкой

NaCl. Длительность кампании 36 час. Произ-во абразивного зерна из дробленого куска (до 25 *мм*), от которого вручную отбирают нежелательные включения, ведут путем помола преимущественно на вальцевых мельницах, дающих остроугранное зерно, а также в шаровых мельницах, пневматич. или в нескольких из них последовательно. Особое внимание уделяют магнитному, хим. и термич. обогащению. Рассев зерна производят на шелковых сетках до № 240 включительно, более тонкое зерно (№ 280—1000) получают водн. или воздушной классификацией. На всех операциях обеспечен тщательный контроль. Н. Згонник

55098. Особенности и область применения минералокерамического режущего инструмента. Опиц (Oxydkeramische Schneidstoffe — ihre Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten. Opitz H.), Ind.-Anz. 1957, **79**, № 20, 271—272 (нем.)

Краткий обзор исследований минералокерамики в Германии, начиная с 1938 г. Приведена таблица сравнительных испытаний резцов из минералокерамики и быстрорежущей стали. Разработана программа по исследованию минералокерамич. режущих материалов, которая будет осуществляться в лаборатории станков и технологии произ-ва Высшей технич. школы в Аахене. М. Эйдинов

55099 К. Справочник для рабочего по обжигу строительных керамических изделий. Тончев (Наръчник на пекаря за изпичане на строителни керамични изделия. Тончев Лозю. София, Профиздат, 1956, 132 стр., ил., 5. 80 лв.) (болг.)

55100 П. Способ очистки SiO_2. Кислинг, Торнхилл, Мак-Карти, Риттер (Perfectionnements relatifs au traitment de la silice. Kissling Lehr F., Thornhill Fred S., McCarthy Joseph A., Ritter Hartien S.) [Columbia-Southern Chemical Corp.] Б. Франц. пат. 1109952, 3.02.56

Рекомендован способ очистки тонкодисперсной стабилизированной SiO_2 от ионов примесей, состоящий в приготовлении водн. смеси суспензии SiO_2 с углеродсодержащей смолой, которая вводится в качестве в-ва для обмена ионов и после поглощения ионов отфильтровывается от SiO_2. Отличительной особенностью изобретения является применение смолы с размерами частиц больше размеров частиц SiO_2. Благодаря этому представляется возможным отделить смолы от SiO_2. Тонкодисперсную SiO_2 в виде фильтрующихся хлопьев получают в результате взаимодействия к-ты, напр., пропусканием CO_2 в р-р силиката щел. металла в строго регулируемых условиях (время, т-ра). Такой силикат содержит обычно до 3% вес. Na_2O в связанном состоянии, 7—8% поливалентных катионов Ca, Al, Mg и т. п. или 0,5—5% анионов, образовавшихся в результате присутствия солей щел. металлов. Размеры частиц SiO_2 0,015—0,05 μ, размеры хлопьев SiO_2 0,1—10μ, размеры частиц смолы $>10\mu$; pH суспензии <5, обычно 2—4. Смолу отделяют от SiO_2, пропуская суспензию через сито 10 000 *отв/см*^{2}; толщина осадка смолы на сите не должна быть $>25,4$ *мм*. Приведено 10 примеров проведения предлагаемого процесса. В. Злочевский

55101 П. Метод и приспособление для грануляции плавких материалов. Бек (Verfahren und Vorrichtung zum Stückigmachen schmelzbarer Stoffe. Beck Robert) [Badische-Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 933748, 6.10.55

Метод грануляции плавких материалов, напр. пеков, смол, шлаков и т. п., состоит в следующем (см. рис.): в вертикально установленный пустотелый конус *1* подается по одному или нескольким тангенциально расположенным патрубкам *2* вода, которая по спиральной кривой по стенкам стекает вниз. По трубопроводу *5*, обогреваемому теплом, поступающим по трубе *4*, подается гранулируемое в-во, которое стекает на распределитель *6* и оттуда в воду. Смесь воды и гранулированного в-ва выводится наружу через отверстие *3*. Конструкция установки позволяет создать полый поток *7*, плотность и толщина которого *8* поддаются регулированию. Пары, выделяющиеся при грануляции в-ва, увлекаются из установки с водой, кол-во которой незначительно. С. Берзон

55102 П. Формы для литья. Дьюсбери, Аткинс (Precision casting. Duesbury William H., Atkins Clifford) [Rolls—Royce Ltd]. Канад. пат. 513783, 14.06.55

Процесс приготовления формы для точного литья состоит в наложении на поверхность расширяющейся формы жидкого покрытия, содержащего высокоогнеупорное этилсиликатное связующее и конденсирующий этилсиликат, материал из группы моноэтаноламина или пиперидина для образования водонепроницаемого покрытия и в наполнении покрытой таким образом формы водн. шликером, состоящим из 75—96% по весу огнеупорного материала и 4—25% гидравлич. цемента. С. Туманов

55103 П. Цветной карандаш для раскрашивания фарфора. Лёфлер (Farbstift für direkte Porzellanmalerei. Löffler Vally). Пат. ФРГ 916563, 9.08.54 [Keram. Z., 1955, **7**, № 8, 403 (нем.)]

Карандаш не требует предварительной обработки (шершавления) поверхности изделия, которая вызывает дополнительную операцию в произ-ве и разрушает изделие. Карандаш состоит из смеси металлич. окисла, терпентина и воска, растворяющегося в терпентине. Для лучшего затвердевания в смесь добавляют жир или каолин (или оба вместе). Благодаря терпентина и воска достигается наложение равномерных и тонких штрихов на поверхность изделия. Состав карандаша (в вес. ч.): окись металла 40, терпентин 15, воск 35, жир 5, каолин 5. В. Клыкова

55104 П. Туннельные печи для обжига керамических изделий, в особенности фарфора. Хаутман (Tunnelofen zum Brennen von keramischen Gegenständen, insbesondere von Porzellan. Hautmann Franz) [Ludwig Riedhammer]. Пат. ФРГ 947234, 23.08.56

Для обжига керамич. изделий, и в особенности фарфора, применяются часто туннельные печи без муфеля. Этим обеспечивается нужная т-ра в зоне подогрева (от 1000 до 1050°) и избыток воздуха, чем устраняются остатки углерода на черепке. Чтобы получить хороший фарфор, необходимо держать слегка восстановительный режим топки до конца зоны обжига, что возможно только при слабой тяге. Однако при наличии серы в горячем печном газе образуется в этом случае тусклый налет на фарфоре. Вместе с тем сильная тяга исключает возможность равномерного обжига, из-за большой разности т-р между верхом и низом в зоне подогрева. Изобретение заключается в том, что из зоны обжига посредством каналов в стенах печи отводятся горячие печные

газы, к которым примешивают теплый воздух; такая смесь, обогащенная кислородом, поступает в зону подогрева, создавая окислительную атмосферу, устраняющую возможность получения тусклого фарфора. Вместе с тем горячий газ, нагревая низ вагонетки, уменьшает разность т-р между верхом и низом вагонеток. В. К.

55105 П. Диэлектрические материалы на основе титанатов. Хорхвартер (Dielektrischer Stoff auf Titanatbasis. Hochwarter Anna) [Radiofabrik Ingeln — Porzellanfabrik Frauenthal G. m. b. H.]. Австр. пат. 180642, 27.12.54 [Chem. Zbl., 1956, 127, № 11, 3126 (нем.)]

Диэлектрик с диэлектрич. постоянной 1000—1500 и небольшим, не зависящим от частоты углом потерь состоит из 35—41 вес. % (в частности, 38,9) TiO_2; 57—16 (28,8) BaO; 1—22 (1,0) SrO; 6—32 (31,3) La_2O_3; при этом содержание TiO_2 до 65% должно превышать эквимолекулярное соотношение к содержанию остальных окислов. Исходные материалы, содержащие до 1,5% примесей, измельчаются до величины зерен 4—5 μ и предварительно спекаются при 1000—1400° в присутствии O_2 при медленном снижении т-ры до 900° с образованием титанатов. Спекшийся материал еще раз измельчается, формуется с использованием в качестве связующего средства добавки бентонита и снова обжигается. Последний обжиг можно заменить формованием при использовании в качестве связки искусств. смолы. Г. Масленникова

55106 П. Запальная свеча низкого напряжения для двигателей внутреннего сгорания (Low-tensions sparking-plug for internalcombustion Ingines) [Bendix Aviation Corp.]. Англ. пат. 711778, 14.07.54

Элемент в запальной свече, состоящий из расплавленных или спрессованных смесей непроводников, напр. жидкое стекло, глина, TiO_2, ZrO_2, мочевино-формальдегидная смола, Al_2O_3 с тонкоизмельченными электропроводными материалами (SiC, TiC, Ni, B_4C, Fe, графит). Можно использовать также плавленные смеси SiC, Al_2O_3, жидкого стекла и металич. Fe. Смесь может также содержать SiC, CoO, Al_2O_3 и мочевино-формальдегидную смолу. Один из элементов запальной свечи покрывают глазурью из фритты, комовой глины и ZrO_2; покрытие может быть также в виде пасты из порошка Fe и Al_2O_3 (или Fe_3O_4), замешанных на воде, мазуте или спирте. В. Карлин

55107 П. Керамические материалы (Ceramic materials) [Morgan Crucible Co., Ltd]. Англ. пат. 716894, 13.10.54 [Brit. Clayworker, 1954, 58, № 752, 279—280 (англ.)]

Огнеупорный материал состоит в основном из небольших кристаллов Al_2O_3 и зерен кианита (К) большего размера, вкрапленных в основную кристаллич. массу. Используемый для составления шихты Al_2O_3 должен иметь величину частиц < 300 меш, а обожженный К > 300 меш (120—200 меш, можно использовать частицы размером 50—120 меш). Чем больше величина частиц К, тем меньше будет прочность обожженного при нормальных условиях материала, но он отличается хорошей термостойкостью. Состав шихты (в вес. %): Al_2O_3 75—85, К 25—15. Керамич. материал, состоящий из 18 вес. % К и 82 вес. % Al_2O_3 и обожженный при 1700°, имеет следующие показатели: 1) при величине частиц К > 300 меш сопротивление изгибу $\sigma_{изг}$ 1,4 *кг/см²*, $\sigma_{изг}$ после термич. удара 0,7 *кг/см²*; 2) при величине частиц К 120—300 меш $\sigma_{изг}$ 0,66 *кг/см²* и $\sigma_{изг}$ после термич. удара 0,64 *кг/см²*; 3) при величине частиц К 50—120 меш $\sigma_{изг}$ 0,45 *кг/см²*, $\sigma_{изг}$ после термич. удара 0,42 *кг/см²*. В. Клыкова

55108 П. Плавленые огнеупоры на основе Al_2O_3 (Articles réfractaires coulés) [The Carborundum Co.]. Франц. пат. 1109890, 2.02.56

Применяемые для футеровки стекловаренных печей плавленые огнеупоры (ПО) из Al_2O_3 наряду с высокой стёклоустойчивостью, обладают недостаточной термостойкостью (Т); кроме того, в связи с расширением области применения электрич. нагрева для плавки стекла, необходимо, чтобы ПО обладали высоким электрич. сопротивлением (ЭС) при 1400—1500°. Для повышения указанных свойств рекомендовано изготовлять ПО следующего состава (в вес. %): Al_2O_3 75—98,5, SiO_2 1—15, B_2O_3 0,5—10; в их состав не должно входить заметных кол-в R_2O, TiO_2 и Fe_2O_3. Шихта ПО при плавке составляется из следующих в-в (в вес. %): технич. Al_2O_3 89—98,5, SiO_2 (силекс) 1—10, B_2O_3 0,5—10, кокс 0,25. Образцы ПО указанного состава, размерами 230 × × 114 × 63 *мм*, выдерживают 9—40 теплосмен (нагрев до 700°, выдержка в течение 1 часа, охлаждение на воздухе). Наиболее высокая Т (40 теплосмен) наблюдалась для ПО (в вес. %): Al_2O_3 89, SiO_2 10, B_2O_3 1. ЭС при 900—1500° составляет 5000—30 000 *ом см*, что в несколько сот раз больше ЭС Na- и Ca-стекол и др. огнеупоров. В. Злочевский

55109 П. Печь для плавки огнеупорных материалов (Procédé et appareil de fusion de matieres réfractaires) [The Carborundum Co.]. Франц. пат. 1109474, 30.01.56

Запатентован способ произ-ва и устройство печи для плавки огнеупорных в-в с целью получения из расплава волокон огнеупорных материалов. Печь электрич. 3-фазная с 3 электродами, погруженными в расплав, имеет передний горн, снабженный двумя добавочными электродами, для поддержания в нем необходимой для разливки т-ры. В дне переднего горна имеется отверстие, диам. 3,17 *мм*, через которое тонкой струей вытекает расплав, распыливаемый в волокна струей сжатого воздуха. Кожух печи и выходной стакан для разливки расплава во избежание разъедания охлаждаются водой. Приведены 14 чертежей и детальное описание печи. С. Глебов

55110 П. Цирконовые легковесные огнеупоры (Nouveaux produits réfractaires) [Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1109873, 2.02.56

Введение добавки 8—20% Al_2O_3 существенно повышает т-ру деформации под нагрузкой огнеупоров на основе $ZrSiO_4$. Рекомендовано изготовлять легковесные огнеупоры (ЛО) из шихты (в вес. %): крупнозернистого $ZrSiO_4$ (зерно 0,105—0,075 *мм*) 50, мелкозернистого ($<0,075$ *мм*) 35, плавленного корунда, обожженного кианита или др. высокоглиноземистой добавки 15. В состав шихты ЛО вводят выгорающие добавки, воду и в виде временной связки сульфитно-спиртовую барду. После формования ЛО сначала сушат на воздухе, затем при 110° и обжигают при 1500—1550° с выдержкой 2 часа. Свойства ЛО: об. в 1,55—2,00 *г/см³*, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1495—1530°, т-ра полного разрушения 1515—1570°. В. Злочевский

55111 П. Изготовление огнеупорных изделий. Юди (Preparation of refractory products. Udy Marvin J.) [The Carborundum Co.). Пат. США, 2 741 822, 17.04.56

Описан способ изготовления огнеупорных изделий, предпочтительно мономинер. состава, путем добавки к исходному порошку огнеупорного окисла соответствующего кол-ва металлич. порошка, составляющего основу огнеупорного материала. Напр., к Al_2O_3, MgO, SiO_2 добавляют соответственно порошок, с частицами 0,15—0,035 *мм*, металлич. Al, Mg или Si. Для повышения газопроницаемости инертные материалы рекомендуется использовать в виде зерен 3—0,15 *мм*. В качестве временной связки рекомендованы меласса и крахмал. Формовка изделий обычная. Обжиг должен проводить-

ся предпочтительно в атмосфере O_2 в печи, предварительно нагретой до 1000—1200°. Выделение тепла при сгорании металлов (Si 7180, Al 7400, Mg 6040 *кал/г*) позволяет произвести спекание окислов по весу в $\sim$ 10 раз больше веса металлич. порошка. А. Новиков

55112 П. **Металлические оправы для огнеупорных кирпичей и блоков и их крепление** (Metal-clad refractory bricks or blocks and process for preparing same) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Англ. пат. 728645, 20.04.55

Стальные прокладки различной формы или оправы, одеваемые на огнеупорные кирпичи или блоки из периклаза, магнезита, хромита, периклазо-хромита, склеиваются с поверхностью огнеупоров водн. эмульсией натурального или синтетич. каучукового сока или другими синтетич. материалами. Для периклаза склеивающий материал содержит тонкодисперсную магнезию, полученный возгонкой кремнезем и водн. р-р хлористого Mg. Также применяется водн. эмульсия поливинилацетата (50% твердого), содержащая $\sim$20% *o*-нитродифенила. А. Леонов

55113 П. **Способ получения пенистых изоляционных изделий.** **Павловский, Францкий, Надаховский, Братковский, Шимборский, Эльснер** (Sposób otrzymywania pianowych wyrobów izolacyjnych. Pawłowski Stanisław, Francki Ryszard, Nadachowski Franciszek, Bratkowski Jerzy, Szymborski Wacław, Elsner Karol) [Instytut Materiałów Ogniotrwałych]. Польск. пат. 38020, 20.09.55

Способ получения пенистых изоляционных изделий, отличающийся тем, что в качестве сырья используются (вес. ч.): корундовая пыль $\sim$ 8, портландцемент $\sim$ 2, вода 3,8, пена $\sim$ 0,5. Изготовление пены производится обычным способом, напр., из резината Na и столярного клея или других пенообразующих в-в. Массу перемешивают, формуют изделия, сушат и обжигают при т-ре 1500—1600°. Состав массы регулируют так, чтобы в готовых изделиях было $<$6% SiO_2 и $<$ 17% CaO. Изделия можно легко резать и обрабатывать до заданных форм и размеров. Примерные свойства изделий: об. вес 0,84 *г/см*^{3}, $\sigma_{сж}$ 27 *кг/см*^{2}, огнеупорность 1730°, расширение при т-ре 1500° — 1,22 %; т-ра применения до 1500°. С. Глебов

55114 П. **Система контроля работы печи для плавления огнеупорных материалов.** **Хейдж** (Systeme de condrôle de coulée pour fours de fusion. Hage William Tregue) [The Babcock & Wilcox]. Франц. пат. 1108719, 17.01.56

Описывается система контроля и регулирования т-ры в печи (дуговой или сопротивления), при расплавлении огнеупорных материалов (напр., каолина), при изготовлении огнеупорной ваты для тепловой изоляции. Чувствительным элементом является фотоэлемент, находящийся под воздействием излучения вытекающего расплава; преобразованный в переменный, фототок усиливается и изменяет мощность, подаваемую в электропечь. В схеме имеется прибор, записывающий скорость выхода расплава. М. Львов

55115 П. **Устройство для загрузки топлива и обжигательные печи, особенно для керамического производства.** **Лёйсден** (Brennstoff-Beschickungseinrichtung für Brennöfen, insbesondere für solche der keramischen Industrie. Leusden Rudolf Pels). Пат. ФРГ 944778, 21.06.56

Предлагается устройство для механизированной загрузки топлива в печь, состоящее из бункера, оканчивающегося внизу желобом, который с помощью механич привода или магнитного импульса может совершать колебательные движения различной периодичности. Регулирование загрузочного устройства осуществляется известными регулирующими системами, причем импульсами могут служить перепад давления, состав топочных газов или прозрачность (цвет) дыма (в последнем случае с помощью фотоэлементов). М. Степаненко

См. также: Анализ керамического сырья 54722. Теплоемкость керамики 53874. Анализ огнеупорных материалов 54731. Автоматизация в керамической пром-сти 56706—56708.

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина С. И. Иоффе*

55116. **Строение стекла.** **Хаггинс** (ガラスの構造. Huggins L., Maurice), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 728, 390—392 (японск.)

55117. **К электрохимии стекла.** **Лендьеле** (Beiträge zur Elektrochemie des Glases. Lengyel Bela), Silikattechnik, 1956, 7, № 10, 391—393, 394 (нем. ; рез. англ., русск.)

Известно, что электрич. сопротивление смешанных стекол, т. е. стекол, содержащих по крайней мере два вида щелочей, показывает ярко выраженный максимум в зависимости от кол-ва щелочей. Для объяснения этого явления автором развита гипотеза о механизме передачи тока в стекле. Проводимость в стеклофазе происходит благодаря движению щел. ионов, которые под действием наружного электрич. поля переходят последовательно в свободные места структурной сетки стекла. Если стекло содержит один и тот же вид щел. ионов, то освободившееся место беспрепятственно занимается очередным странствующим ионом. Если же в структуре стекла имеются щел. ионы разных видов с различными поперечными размерами, то ион, имеющий бóльший поперечник, не может беспрепятственно занять освободившееся место иона меньшего размера. Некоторые ионы поэтому застревают, и все большее число их не принимает участия в движении. Показано, что после характерного для каждого стекла числа переходов $r + 2$ возникает вышеуказанное геометрич. блокирование, и число движущихся ионов, а вместе с тем и проводимость, становятся постоянными. Выведено ур-ние для электропроводности стекла. Проверка теории была предпринята на стеклах, имевших различные составы. А. Бережной

55118. **Исследование зависимости электропроводности твердых стекол от радиуса входящих в стекло ионов.** **Мазурин О. В., Петровский Г. Т.,** Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 51—58

Изучалась электропроводность твердых стекол в зависимости от радиуса и физ. состояния различных катионов, вводимых в стекло. Установлено, что электрич. сопротивление твердых стекол увеличивалось с увеличением радиуса вводимого катиона и уменьшением его координационного числа. Авторами сделана попытка объяснить закономерности влияния катионов на электропроводность стекол на основе представлений о поляризации кислородных ионов, а также о зависимости структуры кремнекислородного скелета стекла от т-ры. Для получения стекол с малым сопротивлением рекомендуется вводить в них ZrO_2, $Al_2O_2O_3$, TiO_2, BeO; для получения стекол с большим сопротивлением — CuO, PbO, BaO, SrO, CdO. А. Бережной

55119. **Диэлектрические потери в стеклах. III. Релаксационные «высокотемпературные» диэлектрические потери в щелочных стеклах.** **Веребейчик Н. М., Оделевский В. И.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 8, 1704—1713

В результате исследований выяснилась особая роль ионов алюминия, присутствие которых в щел. стекле ведет к резкому увеличению диэлектрич. потерь. Этот факт не укладывается в рамки известных до сих пор теорий потерь в стеклах. В статье дается анализ теории релаксации в порах Сканаве и теории релаксации псевдодиполей Вейля и показывается их недостаточность. Рассмотрена структурная модель щел. алюмосиликатного стекла с постоянными подвижными диполями. Исследованы температурные зависимости диэлектрич. потерь в натриевых высококремнеземистых алюмосиликатных стеклах; в области высоких значений tgδ, показано существование в таких стеклах, в соответствии с теорией, резко выраженных релаксационных температурных максимумов tgδ и высоких значений диэлектрич. проницаемости при т-рах порядка 100—150°. Исследована температурная зависимость tgδ щел. оконного стекла при различных частотах, показано существование в нем релаксационных максимумов tgδ (при учете потерь проводимости). Часть II см. РЖХим, 1957, 20063. Н. Павлушкин

55120. Газы в стекле. Славянский В. Т., Стекло и керамика, 1957, № 2, 11—17

Изложены разработанная автором методика извлечения и анализа газа, содержащегося в стекле (С), и результаты исследования газосодержания в некоторых С. Для извлечения газа С нагревалось в вакууме до 900—1050°. Время извлечения составляло 20—30 мин. В зеркальном С найдено значительное кол-во SO_2, что объясняется содержанием в нем до 0,7% SO_3. В оптич. С SO_3 не содержится, поэтому SO_2 в газовой фазе не обнаружен. O_2 при расплавлении С в вакууме не был извлечен из-за низких т-р дегазации С. Основное кол-во O_2 в С связано химически. При расплавлении в вакууме боратных и боросиликатных С из них извлекался газ, содержавший до 90% H_2O. На основании этих данных автор предполагает, что водяные пары образуют с борным ангидридом или с боратами гидраты переменного состава. В кальциево-натриевых С воды содержится меньше, чем в боросиликатных. CO_2 содержится в С в остатках неразложившихся карбонатов. SO_3 вступает во взаимодействие с расплавленным С и в присутствии кислорода образует сульфаты. Растворимость сульфатов щел. металлов в С может достигать 1—4%. При варке стекломассы без механич. перемешивания или бурления автор допускает некоторую растворимость газообразного азота в жидком С. Состав газов в пузырях может отличаться от состава газа, извлекаемого из С при вакуумировании. Газообразный CO_2 в пузырях является продуктом разложения остатков карбонатов при высоких т-рах и может происходить также от избытка физически растворенного CO_2, который легко выделяется в виде пузырей при механич. воздействии на стекломассу. Пузыри с большим содержанием O_2 часто образуются при резком охлаждении стекломассы в процессе варки, когда при 1300—1400° происходит разложение окислов мышьяка и сурьмы. В С, не содержащих этих окислов, O_2 в пузырях находится в небольших кол-вах (10—20%). Больше всего в пузырях содержится азота. Приведена схема установки. А. Бережной

55121. Соображения по поводу осветления листового стекла. Масуда. Газовые включения в листовом стекле в процессе его осветления. Окамура, Уно, Камикава. Процесс осветления при производстве оптического стекла. Нагаока. Опыты по изучению движения потоков стекломассы ванной печи, поставленные на модели. Саваи, Такахаси, Дзинно. Обсуждение докладов по вопросам осветления стекла.— Структура и точки трансформации боросиликатного стекла в связи с двухфазностью. Тамура. Процесс разделения двух фаз у стекла. Мори, Эгути. Явление трансформации у стекла. Канаи. Явление трансформации у стекла. Минэ. Строение и свойства боросиликатного стекла. Абэ. Обсуждение докладов по вопросам явления трансформации у стекла.— (板ガラスの清澄に關する一考察. 増田正治. 清澄過程における板ガラス素地内の含有ガス. 岡村恒夫, 宇野達路, 上川利夫. 光學ガラス製造における清澄作業. 長松正夫. ガラスタンク窯内のガラスの流れに關する模型實驗. 澤井郁太郎, 高橋克明, 神野 [illegible]. ガラスの清澄に關する研究懇談. 分相性から見た硼硅酸ガラスの構造と轉移点. 田村嘉行硼. 硅酸ガラスの分相過程. 毛利改雄, 江口清久. ガラスの轉移現象. 金井英三. ガラスの轉移現象. 嶺正男. 硼硅酸ガラスの構造と性質. 安部俊夫. ガラスの轉移現象に關する研究懇談). 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 716, 670—671; 672—673; 674—675; 676—679; 680—684; 685—686; 687—690; 690—692; 692—695; 695—699; 699—704 (японск.)

55122. Роль осветления для интенсификации стекловарения. Вольф (Čeřeni jako součást intensifikace taveni. Volf Miloš B.), Sklář a keramik, 1956, 6, № 1, 2—4 (чешск.)

Освещена теория процессов осветления при стекловарении с применением различных осветлителей (I), окислительных и восстановительных. Рекомендованы оптимальные I и их дозировка в зависимости от вида стекла. Для цветного стекла в качестве окислительных I с успехом вводится в стекольную шихту $KNO_3 + As_2O_3$ или $KNO_3 + Sb_2O_3$ в различных соотношениях отдельных компонентов, в зависимости от содержания в стекломассе свинца. Для бесцветных стекол в качестве I используютя сульфаты, причем для предотвращения пожелтения стекла вводится в шихту от 0,5 до 2 *кг* цинковых белил. При произ-ве мягких щел. стекол с успехом используются и восстановительные I. К ним относятся NaCl и аммиачные соли. Осветлители не только улучшают качество стекла, но и ускоряют процессы стекловарения. А. Шапиро

55123. Основы электроплавки стекла. I. Хоровиц (Die Grundlagen der Elektro-Glasschmelze. I. Teil. Horowitz J.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, № 11, 409—415; № 12, 453—462 (нем.)

Кратко описывается история электроплавки стекла, впервые предложенная в 1880 г. Приводятся сравнительные производственные показатели по газопламенным и современным электрич. стекловаренным печам, составы различных стекол, структура стеклообразного в-ва по современным воззрениям и зависимость между вязкостью и т-рой расплавленных стекол. В заключение рассматриваются некоторые схемы движения потоков стекломассы в проточных печах и указывается на чрезвычайную важность этого вопроса для электрич. ванных стекловаренных печей. Автор подробно останавливается на исследовании зависимости электросопротивления стекол различного состава при разных т-рах (1000—1450°), дает ряд схем и ф-л, иллюстрирующих связь между уд. сопротивлением, расстоянием между электродами и сечением последних при различной форме электродов (плоские, цилиндрич.). Особо останавливается на вопросе закрашивания стекломассы в электропечи графитовыми электродами и изучает зависимость степени закраски от плотности тока для разного состава стекла. В заключение анализируются схемы потоков, получающихся в газопламенных проточных ваннах, и разбирается действием «термич. барьера», возникающего при получении различно ориентированных электродов в электрич. стекловаренных печах. Библ. 25 назв. М. Степаненко

55124. Проблема электроплавки стекла. Аримори, Ибара (ガラスの電氣熔融に關する諸問題. 有森毅, 井原將昌), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 11, 46—50 (японск.)

Рассматриваются теоретич. вопросы, связанные с проблемой электроплавки стекла в Японии. И. Михайлова

55125. Морфология трещин на полированных стеклянных поверхностях. Левенгуд, Фаулер (Morphology of fractures in polished glass surfaces. Levengood W. C., Fowler W. E.), Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 1, 31—34 (англ.)

Рассматривается вопрос о том, имеет ли место в процессе полировки механич. удаление слоя стекла с трещинами или заплавление их. Полировка проводилась на образцах стекла с видимыми трещинами, заранее наносившимися на образец. Для изучения трещин был применен метод конденсации влаги, заключающийся в том, что пары влаги, конденсируясь в углублениях невидимых невооруженным глазом трещин, делают их видимыми. Образец стекла с видимой трещиной глубиной ~3 *мм*, направленной перпендикулярно поверхности его, подвергался действию сжимающих боковых усилий посредством струбцинок. Под действием указанных усилий трещину заставляли смыкаться, при этом ширина ее становилась <300 A. Установлено, что полировка образца стекла в таком состоянии приводила к заплавлению трещины. После устранения боковых сжимающих усилий трещина распространялась по полированной поверхности стекла не мгновенно, а требовалось несколько минут, чтобы она восстанавливалась до своей первоначальной ширины. Травление в разб. HF заполированной трещины на поверхности зажатого образца приводило к непосредственному проявлению ее. К-та удаляет заполированный слой, обнажая нижележащую трещину. Пересекающиеся царапины, наносившиеся на поверхность стекла с помощью наждачной бумаги, также заплавлялись в процессе полировки. При травлении в разб. HF многие из заполированных трещин обнаруживались вновь. Изучался рост трещин в течение периода времени до 300 час. Полированная поверхность периодически проверялась в спец. конденсационной камере. Испытывавшийся образец хранился в сухой атмосфере с тем, чтобы предотвратить образование влажной пленки, а затем переносился в камеру конденсации только для проверки. Этим методом удалось установить, что беспорядочно расположенные на поверхности стекла и впоследствии заполированные мельчайшие царапины и трещины обнаруживали тенденцию к росту с течением времени. Наблюдалась линейная зависимость между длиной трещины и логарифмом времени. Авторы пришли к выводу, что при ширине трещины $<^1/_4\,\lambda$ она может заплавляться во время полировки, даже если ее глубина достигает 1 *мм* и более. А. Бережной

55126. Серебрение стеклянных поверхностей методом прокаливания. Эме, Фрей (Die Versilberung von Glasoberflächen nach einem zuverlässigen Einbrennverfahren. Oehme Friedrich, Frey Hans-Peter), Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 498—499 (нем.)

На стеклянную поверхность наносят тонкий слой пасты, состоящей из смеси углекислого Ag и терпентинового масла, после чего стекло прокаливается над горелкой до образования слоя металлич. Ag. Е. Штейн

55127. Получение листового стекла безлодочным способом. Мельвиленко Д. Т., Стекло и керамика, 1956, № 12, 22—24

Освещается опыт работы Ирбитского стекольного завода по безлодочному методу. Состав и качество стекла, продолжительность работы машины; скорость вытягивания при безлодочном способе выше, чем при лодочном способе. Кол-во щел. окислов составляет 13,8%. На поверхности ленты стекла меньше волнистости и полосности. Машина может работать без обновления ленты >1000 час. и требует обновления только по механич. причинам. Скорость вытягивания ленты для стекла (толщиной 3 *мм*) 65—70 вместо 45—50 *м/час* при лодочном способе. Дальнейшее увеличение скорости зависит от возможности повышения съема стекломассы и от т-ры центра канала. На з-де съем стекломассы составляет 500 *кг/м²* общей площади печи в сутки. Т-ра центра канала 1250—1260°; при более низкой т-ре скорость вытягивания ленты увеличивается, но при этом увеличивается разнотолщинность и ухудшается качество поверхности ленты стекла. Недостатки безлодочного способа: разнотолщинность выше, чем при лодочном способе; кроме того, эта разнотолщинность не равномерная, а волнообразно меняется по ширине ленты; на з-де наблюдался значительный брак вследствие появления пузыря посередине ленты. Н. Павлушкин

55128. Листовое стекло как материал, применяемый в осветительных системах. Симаока (照明材料としての板ガラス. 島岡勘治), 照明學會雜誌, Сёмэй гаккай дзасси, J. Illum. Engng Inst., 1956, 40, № 11, 106—111 (японск.)

Описано листовое стекло (бесцветное, цветное, глушеное, армированное), обладающее хорошими оптич. свойствами, которое можно использовать как материал для отделочных декоративных целей. Листовое стекло можно применять для остекления бассейнов с нижним освещением, а также в виде гнутых перил, панелей витрин и т. п. И. Михайлова

55129. Стекло для газосветных трубок. Лёбер (Leuchtröhrenglas. Löber Hans), Lichtwerbung, 1955, 1, № 4, 104—106 (нем.; рез. англ.)

Дан обзор развития произ-ва газосветных (ГТ) Гейслера и рентгеновских трубок. Стекло для ГТ должно хорошо обрабатываться и обладать хим. устойчивостью и соответствующим коэф. расширения для спайки с металлом. Наиболее пригодными для ГТ являются твердые аппаратные стекла III гидролитич. класса. В США для ГТ применяют свинцовое стекло, более устойчивое к действию пламени и имеющее низкую т-ру размягчения. Pb-содержащие стекла дают очень красивую голубую люминесценцию. ГТ из свинцового стекла дают более интенсивное голубое излучение, чем обычные ГТ, они легче обрабатываются; из свинцового стекла можно изготовлять литеры и др. изогнутые контуры. Электропроводность стекла характеризуется точкой T_k 100, т. е. т-рой, при которой стекло обладает уд. сопротивлением 100 *Мом см*. Свинцовые стекла обладают высокой T_k 100. В то время как у обычного электродного стекла T_k 100 = 300°, значение T_k 100 для обычного натриевого стекла равно 200—210°. Исследования показали, что содержание щелочей в стекле для ГТ не должно превышать 10%, если стекло содержит одновременно и Pb. В. Мейтина

55130. Изготовление вакуумированных пустотелых стеклоблоков. Хальтер (Herstellung von Vakuumglasbausteinen. Halter Gerhard), Silikattechnik, 1957, 8, № 1, 3—6 (нем.; рез. русск., англ.)

К применяемым в строительстве стеклянным блокам (СБ) предъявляются следующие требования: они должны хорошо заделываться в кладку стены и обладать способностью к прочному сцеплению со строительным р-ром; внутри СБ должно быть высокое разрежение в целях повышения тепло- и звукоизоляционных свойств; наружные светопропускающие поверхности должны быть гладкими и легко очищаться от загрязнений. Формование половинок СБ в Чехословакии осуществляется на прессах с круглым вращающимся столом диам. 2200 *мм*, на котором установлено 12 форм. Питание пресса стекломассой производится автоматич. питателем, отличающимся тем, что необходимый температурный режим в нем поддерживается и регулируется 80 газовыми горелками. Производительность пресса 12 половинок в 1 мин.

Для спайки 2 половинок СБ служит 6-позиционный автомат с прерывно вращающимся столом, на котором половинки подогреваются горелками до размягчения а затем спаиваются. Отжиг СБ осуществляется в муфельной печи, обогреваемой генераторным или городским газом. Для обеспечения хорошей сцепляемости СБ со строительным р-ром боковые поверхности их обрызгиваются смесью извести с жидким стеклом, после чего на них наносится песок. Готовые СБ периодически подвергаются контролю на величину остаточных напряжений, на термостойкость при перепаде т-р 40°, сопротивление сжатию, срезу, удару, на светопропускаемость и теплопроводность. В процессе произ-ва замеряются т-ры наружного формового кольца, дна и краев формы, т-ра поверхностей отпрессованных половинок СБ. В ГДР применяется однопозиционный автомат для спайки половинок СБ, преимущества которого состоят в том, что процесс подогрева половинок и спайки их происходит непрерывно, благодаря чему исключается возможность нежелательного охлаждения краев и образования на них корки, препятствующей получению высококачеств. спая. Степень разрежения воздуха в немецких СБ более высока и равна 75%. Профиль СБ должен быть таким, чтобы обеспечивалось равномерное заполнение стекломассой всех участков формы и чтобы гарантировалась возможность надежного крепления СБ в кладке. А. Бережной

55131. Об изготовлении и свойствах стеклянного полушелка. Ш т у р м (Über die Herstellung und Eigenschaften von Glashalbseide. S t u r m B e r n h a r d), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 8, 345—357 (нем. ; рез. русск., англ.)

Описана технология и машина для изготовления новой пряжи из стеклянного волокна так называемого стеклянного полушелка (СП), состоящего на 50% из практически непрерывных нитей и на 50% из нитей конечной и одинаковой длины. СП имеет достаточно гладкую и равномерную структуру и по своему внешнему виду и свойствам занимает промежуточное положение между стеклянным шелком и ровницей. Экономич. расчеты показали, что изготовление СП в интервале от № 4 до № 30 дешевле обычного стеклянного шелка. Выведено ур-ние, с помощью которого расчетным путем определяется установка машины для получения каждого метрич. номера СП. Установлено, что свойства пряжи из СП не могут быть улучшены повышением процентного содержания непрерывных нитей. Оптимальный коэфф. крутки был найден равным 20. Прочность СП во влажной среде падает до 85%. Обработка СП катионными смолами повышает его прочность вдвое, а устойчивость к влаге до 93%. СП может легко подвергаться текстильной переработке и с успехом применяться в качестве негорючего декоративного, а также тепло- и электроизоляционного материала. В виде ровницы СП может служить прокладкой при изготовлении прочных и гибких материалов из стеклопластов.
А. Бережной

55132. О современных специальных стеклах. А н д а (最近の特殊ガラスについて. 會田軍太夫), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 3, 715—717 (японск.)

Краткий обзор составов и свойств спец. стекол (цветных, оптич. и технич.), выпускаемых крупнейшими стекольными фирмами. И. Михайлова

55133. Спекание стеклянных шариков при нагревании под давлением. II. С а к а т а (ガラス微粒の熱間壓縮燒結. 坂田亮), 應用物理. Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1956, 25, № 10, 403—406 (японск.; рез. англ.)

Стеклянные шарики (Ш) одинаковых размеров спекались под давлением в небольшом цилиндрич. сосуде. При этом определялась зависимость между диаметром, нагрузкой, временем спекания и т-рой спекания. Ш изготовлялись диам. 1,30, 0,85 и 0,45 *мм*. Установлено, что отношение между диаметрами двух слипшихся Ш и диаметром самих Ш не зависит от их размеров при одной и той же нагрузке, но величина этого отношения повышается с нагрузкой. Если бы можно было определить на основе этого соотношения степень спекания, то оказалось бы, что чем меньше диаметр Ш, тем ниже т-ра спекания при одной и той же нагрузке. Выведенная автором на основе теоретич. соображений ф-ла, выражающая скорость роста поверхности прилипания двух Ш, согласуется с эксперим. данными, независимо от размера Ш. Это показывает, что вязкое течение является основной частью механизма спекания в случае слипания Ш при нагревании под давлением. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 20080. С. Иофе

55134. Прочность материала из кварцевого песка, связанного жидким стеклом, при изменении добавок и концентраций последнего. Ч и к е л ь, В а с н е р (Die Festigkeit wasserglasgebundener Quarzsande im Bereich wechselnder Zusätze und Wasserglaskonzentrationen. C z i k e l J., W a s n e r R.), Gießereitechnik, 1956, 2, № 6, 121—124 (нем.)

При смешивании кварцевого песка с водн. р-ром жидкого стекла в качестве связки получается прочный формовочный материал. Процесс схватывания осуществляется путем продувания через смесь газообразной углекислоты, причем затвердевание происходит мгновенно. При схватывании идет р-ция: $Na_2SiO_3 + CO_2 = Na_2CO_3 + SiO_2$. Образующийся SiO_2 выделяется в виде геля и соединяет между собой частицы. Смеси, наиболее часто применяемые в практике, содержат 5% р-ра жидкого стекла с плотностью 52° Bé. Для исследуемой области смесей были установлены границы: плотность применяемого р-ра 40—60° Bé, добавка р-ра к песку 3—7%. Для получения различных смесей были применены три исходных р-ра. Для каждой исследуемой точки изготовлялись стандартные образцы высотой 50 *мм* и диам. 50 *мм*. Образцы испытывались на временное сопротивление сжатию. Опыты показали, что с увеличением плотности жидкого стекла прочность возрастает до максимума и затем снижается. Наилучшие значения прочности получены при 5,2% добавки жидкого стекла 51,5° Bé. Оптимальные значения прочности могут быть достигнуты, если к 94,5% кварцевого песка прибавить 2,5% Na_2SiO_3 и 3% H_2O. Оптимальное кол-во жидкого стекла является функцией величины зерна или уд. поверхности применяемого песка. Для кварца с уд. в. 2,65 *г/см*^{3} уд. поверхность $O_{уд} = 2{,}27/d$ *см*^{2}*/г*. При средней крупности зерен песка 0,0203 *см* уд. поверхность равна 111,5 *см*^{2}*/г*. Между оптимальным кол-вом жидкого стекла и средней величиной зерен песка имеется обратная зависимость, выражающаяся ур-нием: оптимальная добавка жидкого стекла (%)× средняя крупность зерен (*мм*) = 1. В. Мейтина

55135. Вопросы технологии боросиликатного стекла. Т а м у р а (硼珪酸ガラスに關する技術上の諸問題. 田村嘉行), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 715, 591—596 (японск.)

55136. Выбор и спецификация стекол. Р а й л и (How to select and specify glass. R i l e y M. W.), Mater. and Methods, 1956, 44, № 5, 139—154 (англ.)

Представлен справочный материал в виде таблиц и диаграмм по основным видам стекол (С) (кварцевым, натриево-кальциевым, щел.-свинцовым, боросиликатным и алюмосиликатным). Приведено большое кол-во данных о механич., термич., хим., оптич. и электрич. свойствах С различного состава и назначения. Показаны сравнительные величины пробивного напряжения, диэлектрич. постоянной и уд. объемного сопротивления для С, ацетатцеллюлозы, слюды, фенольной смолы, фарфора, кварца и резины. Даны важнейшие характери-

стики различных видов стеклянных изделий: листового С (полированного-отожженного и закаленного, художественного и рифленого, термостойкого, пропускающего УФ-лучи, армированного пр олочной сеткой, многослойного, безосколочного, пулестойкого), прессованной и выдувной посуды, труб и дротов, а также спец. видов С (стеклянные фильтры, пеностекло, токопроводящие прозрачные С, промежуточные для спайки С со С и С с металлом, стеклянные блоки, фоточувствительные С). Библ. 6 назв. С. Иофе

55137. Легкоплавкие глазури для изделий из кирпичных глин, Алексеев Г. Б., Виро С. Э., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1956, № 12, 47—56

Описываются результаты опытов по получению бесцветных и цветных легкоплавких глухих глазурей для облицовочных плиток Рябовского кирпичного завода на основе использования отходов расположенных вблизи Ленинграда стекольных з-дов. Лучшей оказалась глазурь состава (в %): стекло С-88-8 30, стекло ЗС-5 15, циркона 35 и рябовской глины 20, которая и была принята з-дом для внедрения. На ее основе разработаны и цветные глазури — коричневая, бежевая, желтая, зеленая, бирюзовая и синяя с применением соответствующих пигментов Дулевского красочного завода. Далее была разработана более дешевая меловая глухая глазурь состава (в %): отходов стекла ЗС-5 70, мела 15 и глины шерохович. (или часовярской) 13. Причиной заглушенности этой глазури является наличие в ней газовых пузырьков и развитие двухпреломляющей кристаллич. фазы. Глазурь эта осваивается рядом предприятий местной пром-сти БССР и др. С. Туманов

55138. Эмалирование стали одним слоем белой эмали. I. Проблемы однослойного эмалирования. Петцольд (Einschicht — Weißemails direkt auf Stahl. I. Grundprobleme des Einschichtemails. Petzold Armin), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, **89**, № 23, 541, 542, 544, 545 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 72409.

55139. Механизация при эмалировании. Нанесение эмали. Нун (Mechanization in enamelling: a symposium enamel application. Noon W. B.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 22, 376—379 (англ.)

Указывается, что при эмалировании может быть механизирован процесс подачи изделий на конвейере и процесс нанесения эмали. Рассматриваются требования, предъявляемые к материалу и к нагнетающей системе, при механизированном процессе распыления эмали. Т. Фабрикант

55140 П. Форкамера с высокоэффективной секцией охлаждения. Хонисс (Forehearth high efficiency cooling section. Honiss William T.) [Embart Manufacturing Co.]. Пат. США 2735229, 21.02.56

Усовершенствование конструкции форкамеры (Ф) фидера для стекловаренной печи заключается в более эффективном и экономич. использовании охлаждающего воздуха (или нагретых газов) с целью более тонкого регулирования т-ры расплавленной стекломассы в зоне охлаждения. Ф отличается тем, что она состоит из ряда поперечных последовательно расположенных, но изолированных друг от друга с помощью огнеупорных перегородок секций — зон с независимым температурным режимом, причем одна из таких зон может быть использована для подогрева придонных более холодных слоев потока стекломассы, проходящего через эти зоны, в то время как в следующей за ней зоне может происходить интенсивное охлаждение верхних перегретых слоев потока; в результате этого достигается равномерное распределение т-ры в стекломассе, поступающей на выработку. Канал Ф имеет U-образную форму и сверху перекрыт огнеупорным сводом. По бокам каждой секции Ф расположены входные и выходные отверстия каналов, принимающих и отводящих холодный воздух. К этим каналам снизу примыкают влеты газовых горелок, расширяющиеся внутрь Ф. Нижняя поверхность огнеупорного бруса, расположенного в своде каждой секции Ф и образующего вместе с соседними брусьями каналы для прохождения воздуха, имеет выпуклую форму, что способствует турбулентному движению воздушного потока, который вследствие этого более интенсивно омывает поверхности блока и стекломассы и быстрее выравнивает ее т-ру. А. Бережной

55141 П. Исходные материалы для изготовления плитоподобных изделий с добавлением наполнителей. Лаутерборн (Unter Zusatz von Füllstoffen zu insbesondere plattenförmigen Körpern zu verarbeitender Ausgangswerkstoff. Lauterborn I. Carl) [Glaswatte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 897826, 23.11.53

Неорганические волокнистые в-ва, напр. стеклянные или минер. нити, суспендируют в жидкости, напр. в воде, под действием колебаний и перерабатывают в различные изделия, напр. бумагу, картон, изоляционные плиты, строительные части. Целесообразно применять частоту колебаний в пределах от звуковых до ультразвуковых. Ю. Вендельштейн

55142 П. Бесфтористые оптические боратные стекла. Вейссенберг, Унгемах (Praktisch fluorfreie optische Boratgläser. Weissenberg Gustav, Ungemach Otto) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 949686, 27.09.56

Предложены оптич. бесфтористые стекла, содержащие окись Li и (или) окислы щел.-зем. металлов; борный ангидрид; окислы La, Y или Sc; в случае необходимости стабилизирующие или обесцвечивающие добавки в колве до 3 вес. %. Мол. соотношения катионов к B_2O_3 лежат в следующих пределах: Li_2O/B_2O_3 и (или) щел.-зем. металл $B_2O_3 = 0,2—1$; La_2O_3 и (или) Y_2O_3 и Sc_2O_3/B_2O_3 0,1—0,5. В стеклах может присутствовать (в вес.%) GeO_2 0,5—10, ZrO 0,5—20, ZnO 0,5—5, Ta_2O_5 0,5—20. В качестве сырьевых материалов применяются также различные фтористые соединения, причем в процессе варки F полностью улетучивается в виде BF_3. Показатели преломления предлагаемых стекол лежат в пределах 1,60—1,74, ν 50—65. Ю. Шмидт

См. также: Автоматизация в стекольной пром-сти 56706

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

55143. Обжиг известняка в размолотом состоянии. Роса И., Петр В., Строит. материалы, 1957, № 2, 33—34

Приведена рабочая схема теплообменника, кратко описана технологич. схема обжига. М. Степанова

55144. Об удобообрабатываемости извести и гранулированных шлаков в зависимости от их химического состава и удельной поверхности. Кремер, Вегенер (Über die Verarbeitbarkeit von Kalken und Schlackensanden in Abhängigkeit von chemischer Zusammensetzung und spezifischer Oberfläche. Krämer W., Wegener W.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 10, 448—454 (нем.; рез. англ., франц.)

Удобообрабатываемость извести и гранулированных шлаков оценивалась по водоудерживающей способности и вязкости р-ров. Установлена зависимость удобообрабатываемости от хим. состава и уд. поверхности вяжущего. Хим. состав выражается модулем $F =$ CaO+

$+ CaS + 1/2\ MgO + Al_2O_3/SiO_2 + MnO$, характеризующим гидравличность вяжущего и модулем основности $P_1 = CaO/SiO_2$ или $P_2 = CaO + MgO/SiO_2$ или $P_3 = CaO + MgO/SiO_2 + Al_2O_3$, характеризующим реакционную способность вяжущего. Чем больше F и P_1, тем лучше обрабатывается известковый или шлаковый р-р. Удобообрабатываемость улучшается также с увеличением уд. поверхности вяжущего (относительного содержания зерен крупностью от 0,1 до 3μ в извести или 0,1÷6μ в гранулированном шлаке). При уд. поверхности извести до 1500 *см²/г* обрабатываемость смеси плохая, >5500*см²/г* — хорошая или очень хорошая. Для гранулированных шлаков пределы колебаний значительно меньше: так, напр., если при уд. поверхности 1400 *см²/г* удобообрабатываемость смеси плохая, то при 1750 *см²/г* она уже очень хорошая. Е. Штейн

55145. Узловые вопросы технологии производства пеносиликатных изделий. Иванов В. И. В сб.: Крупноразмерные силикатн. и пеносиликатн. изделия. М., Гос. изд-во по стр-ву и архитект., 1956, 181—199

Для изготовления пеносиликатных изделий рекомендуется применять среднегасящуюся известь. В качестве пенообразователя целесообразно использовать клееканифольный или пенообразователь типа ГК, получающийся гидролизом боенской крови едким натром и последующим смешением гидролизованной крови с р-ром сернокислого Fe. М. Маянц

55146. Изучение схватывания гипса. Ямамото, Яно (セッコウの凝結に關する二，三の基礎的研究. 山本大生，矢野敏之），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 9, 1403—1405 (японск.)

55147. Технология высокопрочного гипса. Передерий (Технология на гипса с висока якост. Передерий И. А.), Строителство, 1956, 3, № 5-6, 29—30 (болг.)

Для получения высокопрочного гипса (ВГ) гипсовый камень (ГК) дробится на дробилке и просеивается. Мелочь идет для произ-ва обычного гипса, а куски размером 40—50 *мм* — для произ-ва ВГ, для чего они сначала пропариваются с насыщ. паром под давл. 1,3 *атм* при 124° в течение 6 час. Если будут использоваться куски другого размера, время пропаривания определится по ф-ле: $t_n = W_n / V_n K_{mn} t_{cp} + S / l_n \times (0{,}003145 \cdot t - 3{,}085)$, где t_n — время пропаривания в часах; W_n — кол-во тепла, необходимое для нагревания куска среднего размера ГК до т-ры пропаривания в *кал*, которое можно вычислить по ф-ле: $W_n = (G_k\, 0{,}22 + G_b)\, 124$, где G_k — вес минер. части ГК в *кг*; G_b — вес кристаллизационной воды в *кг*; V_n — поверхность среднего куска ГК в *м²*; K_{mn} — коэфф. передачи тепла, определяемый по ф-ле: $K_{mn} = 2\alpha\lambda / 2\alpha + \alpha d$, где α — коэфф. теплопередачи от газов к ГК, равный 2,2 *кал / м² / час*; d — наименьшая средняя величина ГК в *м*; t_{cp} — средняя т-ра пропаривания ГК в градусах; S — путь проникновения зоны диссоциации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ от поверхности внутрь ГК в *м*; $l_n\ (0{,}003145 \cdot t - 3{,}085)$ — скорость проникновения зоны диссоциации в *м / час*, где t — т-ра диссоциации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ под влиянием насыщ. пара. Получающийся при пропаривании конденсат периодически сливается через донную часть автоклава. После пропаривания куски гипса поступают в сушильный барабан, в котором они сушатся при 120° в течение 2—2,5 час. При других размерах ГК время сушки определяется по ф-ле: $t_c = W_c / 0{,}50\, V_n\, K_{mn}\, t_{cp}$, где t_c — время сушки в часах; W_c — кол-во тепла, необходимое для отделения влаги ГК в *кал*; V_n — поверхность ГК в *м²*; K_{mn} — коэфф. теплопередачи, определяемый по ф-ле, приведенной выше; t_{cp} — средняя т-ра ГК при отделении от него влаги, 0,50 — коэфф., характеризующий свободное отделение влаги от ГК. В процессе сушки можно добавлять до 25% мелочи, полученной при дроблении ГК. Высушенный гипс размалывается до прохождения через сито 1600 *отв / см²* ≥ 85%. Готовый продукт имеет уд. в. 2,80 и состоит из крупных игольчатых кристаллов. См. также РЖХим, 1956, 75779. В. Рыжиков

55148. Некоторые основные свойства пористых материалов, изученные на продуктах гидратации гипса. Хамано (石膏硬化體による多孔體の二，三の基本的性質. 浜野健也），窯業協會誌, Ёге кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, 64, № 728, 192—200 (японск.; рез. англ.)

Для изучения свойств пористых в-в были изготовлены образцы гидратированного гипса, пористость которых составляла 45—88%. Модуль упругости пористых материалов уменьшается с увеличением пористости, причем снижение наиболее отчетливо выражено при пористости > 70%. Диэлектрич. постоянные (ДП) пористых материалов уменьшаются прямо пропорционально увеличению пористости. Эта зависимость описывается ур-нием: $K' = K_0(1 - X) + K_p(X)$, где K' — кажущаяся ДП K_0 — средняя ДП твердых фаз, составляющих материал, K_p — ДП газа, заключенного в порах, X — доля объема, занимаемого порами. Проницаемость материала уменьшается с увеличением пористости. Если по осям ординат и абсцисс откладывать соответственно корень квадратный из проницаемости и корень куб. из пористости, зависимость выражается прямыми линиями, имеющими точку перегиба, отвечающую пористости 70%. Кристаллы, образовавшиеся непосредственно после смешения р-ра гипса с водой, заметно растут в направлении оси *c*. но после перемешивания в течение 4—5 мин. рост в этом направлении заметно уменьшается, а рост в направлении осей *a* и *b* увеличивается. Это изменение основных направлений роста кристаллов сказывается на их физ. свойствах. И. Смирнова

55149. Новый гидрофобный теплоизоляционный материал. Дибров Г. Д., Тр. Ростовск.- н/Д. инж.-строит. ин-та, 1956, № 5, 79—91

Предложено использовать в качестве теплоизоляционного гидрофобного материала «гипсопек» (ГП), состоящий из смеси строительного гипса (70—50%) с каменноугольным пеком (30—50%), подвергнутой нагреванию при 150° в течение 2,5 час. Строительные свойства ГП: об. в. 740—500 *кг/м³*, предел прочности при сжатии до 68 *кг/см²*, коэф. размягчения 0,75, коэф. теплопроводности 0,2—0,08. М. Маянц

55150. Влияние щелочей (K_2CO_3, Na_2CO_3 и Li_2CO_3) на некоторые свойства цемента. Азелицкая Р. Д., Журновская И. В., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, 27 (41), 147—150

Щелочи оказывают сильное диспергирующее действие на цементные зерна при схватывании цемента, способствуют более быстрому образованию колл. системы. На процесс кристаллизации системы цемент — вода щелочи в кол-ве 0,5—1% положительного действия не оказывают. М. Степанова

55151. Применение радиоактивных изотопов для изучения цементов. Бутт Ю. М., Логгинов Г. И., Хусаинова О. М., Толочкова М. Г., Цемент, 1956, № 6, 19—21

Для определения уд. поверхности (УП) песка и цемента был применен радиоактивный изотоп W^{185}. Методика определения основана на адсорбции вольфрамата Na из спиртово-водн. среды. Измеряя активность р-ра до и после всыпания порошка, вычисляют его УП. Измерение УП порошков приборами Товарова, Дерягина

и адсорбционными методами дает сильно отличающиеся результаты. УП (*см²/г*) вольского песка после вибропомола: по Товарову 5540, по Дерягину 6740, адсорбционным способом 43 000. УП цемента соответственно 6500, 16 000 и 22 800. Пользуясь указанной методикой можно определять поверхность макро- и микропор в образцах. Приведены данные о кинетике связывания гипса клинкерными минералами (C_4AF, C_2F, C_6A_2F и C_3A), основанные на использовании радиоактивного изотопа S^{35}. Опыт показал, что C_2F с гипсом не взаимодействует. И. Смирнова

55152. **Влияние добавки Telnite на сроки схватывания цемента. I.** **Окино, Иида** (テルナイトのセメント遅硬に及ぼす影響について. 第 1 報. 沖野文吉, 飯田一雄), 石油技術協會誌, Сэкию гидзюцу кёкайси, J. Japan Assoc. Petrol. Technologists, 1955, 20, № 4, 106—110 (японск.; рез. англ.)

Telnite приготовляется в лаборатории путем взаимодействия лигнита с р-ром HNO_3 и используется для регулирования сроков схватывания цемента. П. Зильберфарб

55153. **Сообщение об испытании пластификатора для цемента.** **Юе Фын** (混凝土塑化劑試驗報告. 東風), 工程建設, Гунчэн цзяньшэ, 1956, № 11, 35—44 (кит.)

55154. **Портландцемент с высоким содержанием MgO.** **Мада** (高苦土ポルトランドセメント. 眞田義彰), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Coram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 720, C 63—C67 (японск.)

При помощи рентгенографического метода было установлено, что определенное кол-во MgO вместе с $3CaO \cdot SiO_2$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ образует твердый р-р, а излишек MgO остается в свободном состоянии. В цементах с высоким содержанием MgO, где MgO замещает большую часть CaO, образуются следующие соединения: $MgO \cdot SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Fe_2O_3$, $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $3CaOMgO \cdot 2SiO_2$. Однако исследования, проведенные Швите, Штрасоном и автором, показали, что в цементе с высоким содержанием окиси кальция MgO не может входить в соединения с другими минералами, содержащимися в клинкере. При низкой т-ре образование промежуточных продуктов не исключено, но при состоянии равновесия соединения MgO с другими минералами не происходит. В результате изучения системы $CaO - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ было установлено, что для того, чтобы MgO не вступал в соединения, необходимо чтобы содержание окиси кальция по отношению к SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 было следующим: SiO_2:$2CaO \cdot SiO_2$; Al_2O_3 (без Fe_2O_3):$CaO \cdot Al_2O_3$. Fe_2O_3 (без Al_2O_3): $2CaO \cdot Fe_2O_3$; $Al_2O_3 > Fe_2O_3$: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + CaO \cdot Al_2O_3$; $Al_2O_3 < Fe_2O_3$: $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 2CaO \cdot Fe_2O_3$. Автор $CaO \cdot Al_2O_3$ исправил на $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. Установлено, что алит не является простым хим. соединением, а представляет твердый р-р ряда соединений. Автор проверил это и установил, что C_3S содержит в себе в виде твердого р-ра до 1,5% MgO. Содержание в цементе MgO оказывает большое влияние и на изменение содержания целита. Установлено, что MgO, частично соединяясь с Fe_2O_3, переходит в целит. Швите и Штрасон также установили, что в C_4AF содержится в виде твердого р-ра до 2% MgO. Гансон и Браунмиллер показали, что MgO входит в соединение с C_4AF в виде C_4AFM_2. Автор, добавив к C_4AF и C_6A_2F MgO, измерил расстояние между плоскостями решетки и установил, что при добавлении 1—2% MgO расстояние между решетками почти совершенно не изменяется. Отсюда он делает вывод, что кол-во MgO, входящего в эти цементы в виде твердого р-ра, менее 1%. Ряд исследователей установили, что MgO вызывает изменение цвета целита. Клинкер цемента, не содержащего MgO, имеет желто-коричневый цвет, но если добавить MgO, то клинкер приобретает черный цвет. Мак-Мурди и Инслей установили, что в жидкой фазе системы $CaO - MgO - 2CaO \cdot SiO_2 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3$ содержание MgO составляет 5—33%, а в портландцементе растворяется 6—18% MgO. Автор нашел, что при содержании 1% MgO в цементе MgO в форме периклаза почти совершенно отсутствует, при содержании 1—2% MgO обнаружены следы периклаза и при содержании свыше 2% периклаз обнаруживается сравнительно легко. При резком охлаждении периклаз совершенно нельзя обнаружить даже при содержании 3% MgO. Если в сырье для произ-ва цемента содержится небольшое кол-во MgO, то он снижает т-ру образования клинкера. При существенном увеличении содержания MgO обжиг цемента затрудняется. Автор, добавляя MgO к цементному клинкеру, но содержащему MgO, определил, что более легко процесс обжига проходит при содержании MgO 2—3,5%. При большем и меньшем содержании MgO процесс обжига усложняется. Прочность цемента с высоким содержанием MgO ниже прочности цемента с низким содержанием MgO. Но в тех случаях, когда содержание MgO незначительное, некоторое увеличение его содержания наоборот повышает прочность цемента. Автор также установил, что портландцемент с 3%-ным содержанием MgO обладает высокой прочностью. Чем больше содержится в цементе MgO, тем сильнее на него действуют сульфатные соли. Изучение вопроса о скорости гидратации MgO при различной т-ре обжига магнезита показало, что при обжиге магнезита при т-ре до 1100° гидратация MgO заканчивается в течение трех месяцев, а при т-ре 1200° гидратация проходит весьма медленно в течение трех лет. Гидратация MgO, полученной при т-ре свыше 1200°, не заканчивается даже и после 6 лет. При добавлении к цементу небольшого кол-ва периклаза расширение его будет тем больше, чем крупнее зерна периклаза. Опыты по определению расширения цемента с содержанием 1,7% MgO, но с различным содержанием CaO показали, что чем больше содержание CaO, тем больше расширение. М. Гусев

55155. **Практический метод расчета температуры цемента при проведении работ в зимний период.** **Ма-Чан-хуа** (冬季施工中計算混凝土溫度的實用 法方. 馬昌華), 工程建設, Гунчэн цзяньшэ, 1956, № 11, 21—27 (кит.)

55156. **Реология в цементной промышленности.** **Пападакис** (La rhéologie dans l'industrie du ciment. Papadakis M.), Houille blanche, 1956, 11, № B, Suppl., 20—22. Discuss., 22 (франц.)

Приведено описание прибора для реологич. исследований цементного теста. И. Смирнова

55157. **Исследование цементного клинкера и бетона.** **Бог** (Research on cement clinker and concrete. Bogue R. H.), Rock Prod., 1956, 59, № 2, 86, 89, 92, 96, 134, 136, 139—140 (англ.)

Изучались 3 основные проблемы: получение и строение клинкера в зависимости от состава и режима тепловой обработки сырьевых материалов; поведение бетона как функция структурных составляющих или фазового состава цемента; контроль качества клинкера на основе знания его состава и структуры. С целью изучения влияния минералогич. состава цемента на свойства бетона проводили испытания 700 клинкеров, специально обожженных в опытной вращающейся печи. На основании этих исследований был составлен стандарт на 5 типов портланд-цементов. Подробно исследуются процессы гидратации цементов. Большое место занимают работы по изучению кристаллич. структуры составляющих клинкер минералов и продуктов их гидратации. Широкое применение получил рентгеноструктурный анализ в сочетании с использованием электронных вычислительных машин. При исследовании микроструктуры широко применяется электронная микроскопия

и метод электронной диффракции. В последнее время начали широко использовать дифференциальный термич. анализ. И. Смирнова

55158. О повышении качества тампонажного цемента. **Горбатый Ю. Е.,** Цемент, 1957, № 1, 23—24

Можно достигнуть полноты усвоения окиси кальция в клинкере и в то же время сохранить в нем максимально возможное содержание активных минералов увеличением времени пребывания материала в печи и применением минерализаторов, в частности плавикового шпата. М. Степанова

55159. Повышение активности цемента в производственных условиях. **Иванов Ф. М.,** Автомоб. дороги, 1957, № 1, 8—10

Исследована целесообразность применения домола цемента на вибромельницах. Приведены преимущества и недостатки этого метода. М. Степанова

55160. Технико-экономические показатели работы цементной промышленности в V и VI пятилетиях. **Логинов З. И.,** Тр. Гос. Всес. н.-и. ин-та цементн. пром-сти, 1957, вып. 10, 68—85

55161. Производительность труда в цементной промышленности Югославии. **Войнич** (Jedan aspekt problema produktivnosti rada u industriji cementa FNRJ. Vojnić Dragomir), Ekon. pregl., 1956, 7, № 8-9, 626—643 (сербо-хорв.)

55162. Цементная промышленность Швеции. **Кочанова Е. Б.,** Цемент, 1957, № 1, 30—31

55163. Руставские доменные шлаки и их применение в цементной промышленности. **Бухлицкий А. Н.,** Цемент, 1957, № 1, 28

Руставский доменный шлак может быть использован для получения из него вяжущего в-ва марки «200» с применением активизаторов: гажи, гипса, обожженной извести и во всех случаях портландцементного клинкера в кол-ве $\geqslant 5\%$. М. Степанова

55164. Об изменении состава жидкой фазы сланцезольного камня в начальный период его отвердевания. **Дилакторский Н. Л., Мяндметс Х. Я.,** ENSV teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs—matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР, сер. техн. и физ.-мат. н., 1956, 5, № 3, 191—195 (рез. эст., англ.)

Изучены изменения хим. состава жидкой фазы сланцезольного камня в течение первых 30 дней твердения вяжущего. Водн. р-ры, образующиеся в камне, в процессе отвердевания непрерывно изменяют свой состав и через 30 суток после затворения содержат K_2O, Cl, SO_3 и незначительное кол-во SiO_2; ионы Ca в р-ре отсутствуют. Наличие ионов S^{2-} и Cl^- в составе р-ров может служить одной из причин, вызывающих коррозию стальной арматуры в сланцезольном вяжущем. Непрерывное образование гидросиликатов Ca во время р-ций является одним из факторов, ведущих к упрочнению кристаллич. сростка. В. Злочевский

55165. Смешанные цементы и прочность бетонов. **Стеопе** (Cimenturile amestecate şi durabilitatea betoanelor. Steopoe A.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, № 10, 617—624 (рум.)

Кратко описаны работы по получению и исследованию смешанных цементов. Я. Матлис

55166. Химический состав барвенковских трепеловидных пород в связи с возможностью применения их в местном строительстве. **Попов, Ширяева** (Хімічний склад барвенківських трепеловидних порід у зв'язку з можливістю застосування їх в місцевому будівництві. Попов П. Г., Ширяева А. В.), Наук. праці Харківськ. ін-т інж. комун. будівництва, 1956, зб. 7, 117—120 (укр.; рез. русск.)

Исследованные трепеловидные породы могут найти практич. применение в местном строительстве как гидравлич. добавки. М. Степанова

55167. Лигносульфонаты и их эффективность. **Пырлиграс, Кинский** (Lignosulfonaţii, acţiunea şi efectul lor. Pîrligras E., Kinsky I.), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 9, 449—454 (рум.; рез. русск., нем.)

Описаны хим. свойства, состав и структура лигносульфонатов и их влияние на свойства цементов и р-ров. Приведена схема технологич. процесса получения сухого порошкообразного лигносульфоната путем обработки в вакууме бисульфитного щелока. Даны характеристики исходного сырья и получаемого продукта. Добавлением лигносульфоната к цементу получают продукт, вполне пригодный для цементирования нефтяных скважин. Я. Матлис

55168. Подача воздуха через фурмы в шахтных печах. **Вальберг Г. С., Коган Н. П.,** Цемент, 1956, № 6, 8—12

Описаны результаты испытания автоматич. шахтной печи Амвросиевского з-да, оборудованной кольцевым воздухопроводом с подачей воздуха через фурмы. Воздух, выходящий из фурм в печь диам. 2,3 *м* со скоростью 20 *м/сек*, проходит в центр шахты. Условия работы шлюзового затвора облегчаются. Т-ра выходящего клинкера несколько повышается. Выход недопала $\leqslant 10\%$. Применение фурменного дутья на автоматич. шахтной печи даст возможность увеличить производительность печей за счет использования резервной мощности турбовоздуходувок. И. Смирнова

55169. Из опыта повышения стойкости футеровки вращающихся печей в цементной промышленности КНР. **Ковалев Е. С.,** Цемент, 1957, № 1, 29

55170. Повышение производительности шаровой мельницы. **Арефьев В. А., Черненко А. С., Ткачев В. В.,** Цемент, 1957, № 1, 21—23

Для постоянного рационального распределения шаров по длине мельницы предлагается устанавливать сортирующие броневые плиты. М. Степанова

55171. Минералогические исследования сцепления гидратированных составляющих цемента с заполнителем. **Фарран** (Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés. Farran Jacques), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 490-491, 155—172 (франц.)

Рассмотрена природа сцепления цементного камня с заполнителями (З). Проведено качеств. исследование сцепления классич. методами петрографии. Образец мелкозернистого бетона высушивали ИК-лучами в течение часа, затем помещали в разреженное пространство с целью выделения из пор и трещин воды и воздуха. Обработанный образец помещали в р-р канадского бальзама в бензине, подкрашенный интенсивным красителем, напр. фуксином. Из образцов изготовляли шлифы. Изучено качественно сцепление портландцемента, шлакопортландцемента, сульфатношлакового и глиноземистого цемента с различными минералами — кальцитом, доломитом, полевым шпатом, кварцем, опалом, ангидритом и слюдой (биотитом и мусковитом). Во всех случаях наблюдали влияние на сцепление состояния поверхности зерен З, условий хранения образцов и кол-ва воды затворения. Качеств. исследование показало, что наилучшее сцепление цементы дают с известняковыми и доломитовыми материалами и наихудшее с опалом, ангидритом и слюдами. Следует учитывать, что при изготовлении З дроблением некоторых метаморфич. пород, напр. гнейсов или кристаллич. сланцев, даже в случае небольшого суммарного содержания слюды, сцепление может быть очень слабым вследствие того, что почти вся поверхность зерен З оказывается покрытой слюдой, так как разрушение породы происходит легче всего по этому минералу. Спец. исследованию подвергали процесс схватывания и твердения це-

ментного камня на контакте с З. Изготовляли образцы 2 типов. Образцы одного типа представляли собой мелкозернистый бетон, в котором некоторые зерна З имели две параллельные шлифованные и полированные поверхности. После затвердевания бетона эти зерна осторожно извлекали из образца. Образцы другого типа изготовляли выливая цементный р-р или тесто на полированную поверхность минерала. Опыты проводили с кальцитом, кварцем, полевым шпатом, а также со стеклом и нержавеющей сталью. Через определенный промежуток времени (от 15 дней до 1 года) отделяли цементный камень от З. При этом наблюдались следующие явления: отделение происходило под влиянием небольшого усилия по поверхности раздела; на поверхности З оставался тонкий слой продуктов гидратации; разрушение происходило по З или по цементному камню под влиянием значительного усилия. Цементный камень из зоны контакта подвергался петрографич. и рентгеноструктурному исследованию. На контакте затвердевшего глиноземистого цемента и стекла был в основном идентифицирован $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, а также $2\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и α - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Те же в-ва наблюдали и в случае применения других инертных З (кварца, ортоклаза, нержавеющей стали). На контакте затвердевшего глиноземистого цемента и кальцита идентифицировали рентгеноструктурным анализом $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$. На контакте ясно видно разрушение кальцита, вызванное поверхностным растворением. По мнению автора, 4-кальциевый алюминат представляет собой твердый р-р $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot n \cdot H_2O$ в $4\ CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$. И. Смирнова

55172. Усадка и образование трещин в цементном камне, растворах и бетонах. Лафюма (Retrait et fissuration des ciments, mortiers et bétons. Lafuma H.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, 9, № 108, 1125—1139. Discuss., 1136—1139 (франц.; рез. англ.)

Цементы относительно грубого помола обладают меньшей усадкой. На основании опытов, выполненных на образцах в форме колец из цементного камня, видно, что усадка и образование трещин зависят от хим., физ. и механич. свойств цемента. С другой стороны 2 способа, применяемых для увеличения прочности портланд-цемента в ранние сроки твердения (увеличение содержания извести и повышение тонкости помола), по-видимому, вызывают увеличение усадки и склонности к образованию трещин. Рекомендуется вводить в бетонную смесь миним. кол-во воды и не допускать быстрого высыхания бетона при твердении. И. Смирнова

55173. Новые методы исследования структуры бетона. Блум (Betonok szerkezetének új vizsgálati módszerei. Blum Gábor), Építőanyag, 1956, 8, № 9, 356—359 (венг.)

На основании существующей аналогии между строением металлич. сплавов и бетонов сделаны следующие выводы: на образование текстуры бетонов можно повлиять добавлением некоторых в-в; в хим. процессах, вызывающих схватывание и твердение бетонов, участвуют и наполнители. Их поверхностный слой вступает в р-цию с продуктами гидратации вяжущего. В результате этого на поверхностях раздела образуется тонкая пленка, структура и положение кристаллов которой резко отличается от строения кристаллов наполнителя и самого вяжущего. Д. Пюшпеки

55174. Бетон. Брейдт (Beton. Breidt Dietrich), Fernmelde-Praxis, 1956, 33, № 24, 937—944 (нем.)

Обзор процессов приготовления тяжелых бетонов и их применения в строительстве подземных коммуникаций. Е. Штейн

55175. Дискуссия по статье: Физенхейзер, Василь «Тяжелый бетон с заполнителем из стали». — (Discussion of a paper by E. I. Fiesenheiser and B. A. Wasil: Heavy steel-aggregate concrete.—), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 28, № 6, Part 2, 1143—1147 (англ.)

К РЖХим, 1956, 47887.

55176. К исследованиям цементного камня бетона гидросооружений. Евко А. В., Изв. Всес. н.-и. ин-та гидротехн., 1956, 56, 156—163

Приводится методика отбора проб и анализа цементного камня бетона гидросооружений. Показано, что анализ цементного камня позволяет оценивать качество бетона в сооружении. М. Маянц

55177. Определение состава бетонов, применяемых при строительстве плотин. Рекомендации международного подкомитета по бетону для больших плотин.— (Definizione della composizione dei calcestruzzi impiegati nella costruzione delle dighe. Raccomandazioni del sottocomitato internazionale dei calcestruzzi per Grandi Dighe—), Energia elettr., 1956, 33, № 11, 1172—1173 (итал.)

Рекомендуется порядок составления отчетных данных о бетоне, примененном для плотин. В описание должны войти: характеристика цемента, добавок и заполнителей и их смеси, номинальный состав бетона, удобоукладываемость бетонной смеси и способ ее уплотнения, свойства бетона и результаты контроля его качества. И. Смирнова

55178. Реология инъекционных растворов. Барбедетт (La rhéologie des coulis d'injection. Barbedette R.), Houille blanche, 1956, 11, № B, Suppl., 23—24. Discuss., 24—25 (франц.)

Приведен краткий обзор произ-ва работ при инъектировании и рассмотрены основные характеристики инъекционных р-ров. И. Смирнова

55179. Дискуссия по статье: Шмит «Бетон с добавлением сульфитной барды». Курник.— Ответ автора (Poprawki do artykułu inż A. Szmita pt. «Beton z dodatkiem wywaru siarczynowego». Kurnik Zdzisław. — Odpowiedź autora), Mater. budowl., 1957, 12, № 2, 55—56 (польск.)

К РЖХим, 1957, 1724.

55180. Дискуссия по статье: Кауэр, Фриман «Влияние углекислого газа на свежеуложенный бетон».— (Discussion of a paper by J. A. Kauer and R. L. Freeman: Effect of carbon dioxide on fresh concrete.—), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 28, № 6, Part 2, 1299—1304 (англ.)

К РЖХим, 1956, 58938.

55181. К вопросу оценки стойкости бетонов методом измерения деформаций. Невский В. А., Тр. Ростовск. н./Д. инж.-строит. ин-та, 1956, № 5, 61—68

55182. Усадка и ползучесть легкого бетона. Сака, Накадзима (輕量コンクリートの收縮およびクリープ. 坂靜雄, 中島泰一), セメントコンクリート, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1956, № 114, 2—6 (японск.)

55183. Исследование растворов и бетонов на смешанных цементах, полученных путем совместного помола базальта и портландцемента. Россинский Е. Е., Кунцевич О. В., Сб. Ленингр. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1955, вып. 148, 134—148

Исследовались смешанные цементы (СЦ), полученные путем совместного помола в лабор. шаровой мельнице базальта (50 и 80% от веса СЦ) и портландцемента (П) с добавлением 1,5% гипса от веса СЦ, а также свойства бетонов (р-ров) на основе СЦ. Водопотребность СЦ в большинстве случаев близка к водопотребности П; сроки схватывания резко сокращаются. Прочность СЦ в образцах жесткой консистенции при добавке 50% базальта понижается в 28-суточном возрасте, ~на 30% и в образцах пластичной консистенции — на 45%; при добавке 80% — соответственно на 75 и

85%. В отдельных случаях при испытании образцов жесткой консистенции отмечено равенство прочностей СЦ и исходного П. Прочность бетона в том же возрасте при добавке 50% базальта понижается при В/Ц 0,55 примерно на 15% и при В/Ц 0,75 — на 33%. Прочность СЦ больше прочности песчаного цемента при одинаковом содержании в них П; то же относится и к прочности бетонов (р-ров), изготовленных на названных вяжущих. Сцепление арматуры с бетоном при СЦ несколько больше, чем при исходном П. Морозостойкость бетонов на СЦ при малом кол-ве циклов испытаний (50) такая же, что и при исходном П. Е. Штейн

55184. Истирание бетона и раствора. Т а я, У с у и (コリクンートとモルタルの磨耗. 多尾幹夫, 臼井憲夫), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build Engng, 1956, № 58, 27—32 (японск., рез. англ.)

Изучалась истираемость бетона при помощи машины Амслера. Результаты показали, что примененный метод не дает надежных результатов. И. Смирнова

55185. Растрескивание бетона и борьба с ним. Ф у д з и и (コンクリートのキレツとその制抑. 藏井光藏), セメントコンクリート, Сэмэнто конкуриито, Cement and Concrete, 1956, № 114, 7—11 (японск.)

55186. О бетоне для защиты от радиоактивных излучений. Р а т (Über den Beton zum Strahlungsschutz. R a t h F.), Bauwirtschaft, 1956, **10**, № 51—52, 1520—1525 (нем.)

Уменьшение бетоном (Б) нейтронного потока (НП) связано с большим содержанием в Б атомов водорода (вода затворения, кристаллизационная вода), которые способствуют превращению быстрых нейтронов в тепловые. Повышение расхода цемента (при В/Ц-const) и длительная защита Б от высушивания увеличивают степень поглощения НП. Добавка в бетонную смесь бора (~300 *кг/м*³) исключает возникновение наведенной радиации. Для стабилизации сроков схватывания в Б вводится одновременно $CaCl_2$. Наилучшим вяжущим для приготовления защитного Б является обычный портландцемент. Цементы на основе бария являются водонеустойчивыми. При высоких В/Ц к цементно-песчаному р-ру добавляют до 4% бентонита от веса цемента. Для лучшей удобообрабатываемости Б применяются пластификаторы. Заполнители Б подвергаются тщательной обработке: металлич.— обезжириваются и обрабатываются паром, минер.— промываются. Бетонирование защитных сооружений целесообразно проводить с применением вибрирования. Укладка Б очень большого уд. веса (6 *кг/см*³) производится послойно: на слой р-ра (цемент + стальной песок) толщиной 15 *см* насыпается крупный заполнитель, затем производится вибрирование пока р-р не достигнет поверхности, после чего цикл повторяется. М. Маянц

55187. Опыты приготовления бетона с использованием отходов целлюлозы. С у н ь Н я н ь-с и н ь (利用紙漿廢液拌制混凝土的試驗研究. 孫念馨). 水力發電, Шуйли фадянь, 1956, № 12, 19—22, 35 (кит.)

55188. Дискуссия по статье: Пикетт «Влияние заполнителя на усадку бетона».— (Discussion of a paper by Gerald Pickett: Effect of aggregate on shrinkage of concrete and a hypothesis concerning shrinkage.—), J. Amer. Concrete Inst., 1956, **28**, № 6, Part 2, 1379—1381 (англ.)

К РЖХим, 1956, 58939.

55189. Свойства и способ изготовления заполнителей из пылевидной топливной золы.— (Aggregate made from pulverized-fuel ash properties and method of production.—), Concrete Build. and Concrete. Prod., 1957, **32**, № 1, 17—19 (англ.)

Изготовление заполнителя производится спеканием золы в шахтной печи при 1000—1200° или на горизонтальной конвейерной установке. Воздух для горения подается через слой материала. Если в золе содержится ~3,5% углерода, топлива можно не добавлять. Для придания проницаемости слою обжигаемого материала из золы предварительно изготовляют шарики на наклонном вращающемся диске, на который подается зола и тонкая струя воды. На заполнителе из спекшейся золы изготовляют бетон, имеющий прочность при сжатии 180 *кг/см*² при об. в. 1500 *кг/м*³. И. Смирнова

55190. Влияние формы диаграммы пропарки на получаемый бетон в зависимости от вида цементов. К у н с т (A gőzölési diagram alakjának hatása a gőzölt betonra, a cementfajtától függően. K u n s z t G y ö r g y), Építőanyag, 1956, **8**, № 4, 146—154 (венг.)

Изучены 3 вида цементов, которые подвергались пропариванию при 12 различных режимах. Установлено, что эффект пропарки сильно зависит от скорости подъема т-ры и времени пропарки, а также от формы пропариваемых изделий и качества цемента. Д. Пюшпеки

55191. О приготовлении пенобетона при низкой температуре. Г э Ц з у - ж у н (在低溫下生產泡沫水泥的經驗介紹. 葛祖榮), 工程建設, Гунчэн цзяньшэ, 1956, № 12, 35—36 (кит.)

55192. Дорожные покрытия из бетона, приготовленного с использованием зольной пыли. В а т а н а б э, К а в а м у р а (フライアッシュを用いたコンクリート舗装. 渡邊幸三郎, 河村協), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956 № 107, 15—19 (японск.)

55193. Соображения о выборе размеров плит.— (Considerations in the selection of slab dimensions.—), J. Amer. Concrete Inst., 1956, **28**, № 5, 433—454 (англ.)

Рассмотрены существующие точки зрения на выбор размеров бетонных плит дорожных покрытий и влияние различных факторов на эти размеры. Разобраны примеры выбора толщины плит для конкретных условий работы. И. Смирнова

55194. Контроль при изготовлении и укладке бетонной смеси. К е р к е м (Control in mixing and placing concrete. K i r k h a m R. H. H.), J. Instn Municip. Engrs, 1957, **83**, № 7, 241—252 (англ.)

Рассматривается постановка контроля при бетонировании дорог. Заполнители рекомендуется выдерживать перед использованием ⩾ 16 час. с целью стабилизации влажности. Отвешивание всех материалов должно производиться с точностью ± 2%. Приведены эксперим. данные об изменении влажности заполнителя при хранении в штабеле и о расслаивании бетонной смеси при ее погрузке. И. Смирнова

55195. Добавки для бетонных блоков. Г р а н т (Admixtures for block concrete. G r a n t W i l l i a m), Concrete, 1956, **64**, № 11, 26—28 (англ.)

Рассмотрено действие добавок пылевидной золы, известкового теста, природных цементов, хлористого Са, диатомов и песка. Приведены требования к добавкам. Пылевидная зола, согласно нормам ASTM, не должна иметь п. п. п. >12% и 80% навески должно проходить через сито 10 000 *отв/см*². Содержание (в %): SiO_2 в пределах 35—49, Al_2O_3 18—28, Fe_2O_3 9—27. Золой можно заменить ~25% цемента в бетоне. Известковое тесто применяется в качестве пластификатора в кол-ве ⩽ 5% от веса цемента. Хлористый Са используется как ускоритель твердения цемента. Диатомит применяется в кол-ве 3—4% от веса цемента для повышения прочности бетона и улучшения удобообрабатываемости бетонной смеси. И. Смирнова

55196. Экономия цемента при производстве шлакобетонных камней из паровозных шлаков Горьков-

ской области. Сидорова Т. А., Тр. Горьковск. инж.-строит. ин-та, 1956, № 25, 121—140

На основании опытов установлена возможность экономии клинкерного цемента при изготовлении шлакобетонных камней. На 1 *м*³ шлакобетона целесообразно вводить 50—70 *кг* молотой негашеной извести и минер. молотые добавки (150—200 *кг* золы ТЭЦ, 200—250 *кг* тонкомолотого красного торфяного шлака и 180—200 *кг* известняковых высевок). И. Смирнова

55197. Пробужденный бетон из доменных шлаков и армированные изделия из него. Ковтун (Пробуджений бетон з доменних шлаків і армовані вироби з нього. Ковтун І. П.), Наук. праці. Харківськ. ін-т інж. коммун. будівництва, 1956, зб. 7, 7—16 (укр.; рез. русск.)

Бетон из доменных шлаков можно рекомендовать для всех изделий, в том числе и железобетонных. Активизаторами могут быть как цемент, так и известь, что позволяет изготовлять бесцементный бетон без потери прочности. М. Степанова

55198. Методы приготовления предварительно напряженного бетона с применением сверхпрочной арматуры. Сугахара (高強度鋼棒を使用するプレストレストコンクリート工法. 菅原操), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1956, **11**, № 1, 17—22 (японск.)

55199. О коррозии и трещинах в железобетонных конструкциях. Кисима (鉄筋コンクリート造建築物の豆板ならびに打継ぎ目に關する考察. 木島努), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 115, 2—12 (японск.)

55200. Технология и оборудование нового завода сборного железобетона. Дардик Н., Строит. материалы, 1956, № 12, 11—15

Описаны итоги 1-го года эксплуатации конвейерного з-да № 6 г. Москвы. Приведены технологич. схема и данные о работе машин и механизмов. З-д рассчитан на выпуск 3 видов изделий 5 типоразмеров. Производительность $>$ 8 тыс. *м*³ железобетона в год. И. Смирнова

55201. Карборундовые диски для резки железобетонных настилов. Мешков А., Строит. материалы, 1957, № 3, 20

55202. Схватывание и твердение растворов, изготовленных из пуццоланы, извести и сульфата кальция. Туррициани, Скиппа (La presa e l'indurimento delle malte di pozzolana, calce e solfato di calcio. Turriziani Renato, Schippa Giovanni), Ricerca scient., 1956, **26**, № 11, 3387—3393 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

С помощью дифференциального термич. анализа и рентгеновского анализа идентифицированы соединения, образующиеся при схватывании и твердении вяжущего, состоящего из извести, пуццоланы и двухводн. гипса. Экспериментально установленный механизм р-ций позволяет в первом приближении объяснить изменение во времени прочности затвердевших р-ров. См. также РЖХим, 1955, 40777, 1956, 1475, 47718. И. Смирнова

55203. Исследование старения битумных вяжущих. Крюгер (Die Erforschung der Alterung bituminöser Bindemittel. Krüger Karl), Brücke und Strasse, 1956, **8**, № 11, 335—337 (нем.)

Излагается содержание работы Леру, в которой рассматриваются сопутствующие выветриванию дорожных покрытий физ. и физ.-хим. процессы в их взаимосвязи с конкретными климатич. условиями. Поскольку влияние выветривания может быть установлено лишь через определенный промежуток времени, то необходимые климатич. условия создаются искусственно в лаборатории. Леру разработал метод окраски дорожных покрытий, позволяющий своевременно установить наличие волосяных трещин. Г. Копелянский

55204. Определение реологических свойств битума. Борщ (Визначення реологічних властивостей бітуму. Борщ І. М.), Наук. праці. Харківськ. ін-т інж. комун. будівництва, 1956, зб. 7, 93—102 (укр.; рез. русск.)

Предлагается определять реологич. свойства битума с помощью конич. пластометра акад. П. А. Ребиндера. М. Степанова

55205. К вопросу структурообразования в асфальтовых смесях. Романенко (До питання структуроутворення в асфальтових сумішах. Романенко Н. І.), Наук. праці. Харківськ. ін-т, інж. комун. будівництва, 1956, зб. 7, 103—116 (укр.; рез. русск.)

Рассматривается влияние свойств различных минер. порошков на прочность асфальтовяжущего в-ва. Установлено предельное напряжение сдвига в зависимости от ряда факторов (содержания исследуемых минер. порошков, размера их частиц, сорбционных свойств поверхности и т-ры). М. Степанова

55206. Производство асбестоцементных изделий и вопросы их качества. Кишш (Az azbestcementgyártás és minőségi problémái. Kiss Károly), Építőanyag, 1956, **8**, № 3, 107—115 (венг.)

Описаны материалы и технология изготовления асбестоцементных изделий. Для частичной замены асбеста (до 20%) в Венгрии применяется стеклянная вата. Дается сравнительная оценка качества отечественных асбестоцементных труб. Д. Пюшпеки

55207 К. Быстротвердеющие цементы. Ершов Л. Д. Киев., Гостехиздат УССР, 1956, 200 стр., илл., 4 р. 15 к.

55208 К. Легкие бетоны в США. Уитэйкер Т. Перев. с англ. Ред. (и послесл.) **Сорокера В. И.** М., Промстройиздат, 1956, 148 стр., илл. 6 р.

55209 К. Асфальтовый бетон. Сюньи Г. К. Киев, Гостехиздат УССР, 1956, 206 стр., илл., 6 р.

55210 Д. Влияние фтористого кальция на минералогический состав портландцементных клинкеров и на предельное содержание извести в них. Сатарин В. И. Автореф. дисс. канд. техн. н. Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1957

См. также: Автоматизация цементной пром-сти 56704

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

55211. Состояние и перспективы производства технологического кислорода. Усюкин И. П., Металлург., 1957, № 2, 33—36

55212. Транспортировка и использование жидкого кислорода. Танкула (Wide market seen for liquid cylinders. Tancula F. T.), Weld. Engr, 1957, **42**, № 1, 46, 48 (англ.)

В США широко практикуется транспортировка и использование O_2 в жидком состоянии. Выпускаются сосуды — газификаторы, в которых содержится жидкий O_2 в кол-ве 84 *м*³ (в пересчете на газ); вес заполненного сосуда $\sim$ 230 *кг*. Сосуд снабжен устройствами для отбора и газификации до 8,4 *м*³/*час* O_2 при давл. до 5,2 *кг*/*см*², указателем уровня. Выпускаются сосуды и на меньшую производительность по газообразному O_2— до 4,2 *м*³/*час* при давл. до 14 *кг*/*см*². Они доставляются к месту произ-ва сварочных работ и используются для питания горелок O_2. В Чикаго и Лос-Анжелосе эксплуатируются установки, вырабатываю-

щие по 55 *т/сутки* жидкого O_2, 15 *т/сутки* жидкого азота и до 5 *т/сутки* жидкого аргона. Фирмой Линде сооружен резервуар с вакуумной изоляцией для хранения жидкого O_2 в кол-ве 4200 $м^3$; резервуар оборудован вакуум-насосом, насосом для перекачивания жидкого O_2, газификатором и устройством для наполнения жидким O_2 сосудов меньшей емкости.

Ю. Петровский

55213 П. **Способ полного удаления углекислоты при сжижении воздуха.** **Т о я м а** (液化分離用原料空氣中の炭酸ガス完全除去方法. 外山昭) [株式會社神戸製鋼所, Кабусики кайся кобэ сэйкосё]. Японск. пат. 3667, 30.05.55

Для очистки воздуха от CO_2 в установках для его разделения методами глубокого охлаждения предлагается использовать адсорберы с силикагелем или алюмогелем, которые в интервале т-р (—50°)—(—180°) обеспечивают высокую степень очистки. Оптимальной т-рой является — 90°. Адсорбенты применяются либо в виде слоя гранулированных частиц, либо наносятся на тканую ленту слоем определенной толщины, образуя фильтрующую перегородку с небольшим сопротивлением. Ю. Петровский

55214 П. **Выделение и очистка азота и других нерастворимых газов из дымовых газов.** **П о м ы к а л а** (Separation and purification of nitrogen and other insoluble gases from flue gases. P o m y k a l a E d m u n d S.). Пат. США 2740693, 3.04.56

Патентуется установка для очистки дымовых газов (ДГ) и выделения из них N_2, редких газов, CO_2 и тяжелых углеводородов. Горячие ДГ, имеющие т-ру ~ 200°, подвергаются промывке водой, а затем с помощью эжектора переводятся во 2-ую камеру; рабочим телом эжектора является слабый р-р NaOH или $Ca(OH)_2$, подающийся насосом под давл. ~4,2 *кг/см²*. При взаимодействии ДГ и р-ра происходит поглощение CO_2, чему содействует распыление жидкости во 2-ой камере. Для связывания CO с O_2 служит полая колонка — труба, стенки которой покрыты слоем окислов Mg и Cu, являющихся катализаторами. Примеси SO_2 удаляются как в результате растворения в воде, так и при хим. взаимодействии с водн. р-ром NaOH. Для удаления остатков O_2 можно применить водн. р-р $Fe(OH)_2$. После такой обработки получают N_2 с примесями инертных газов, который используется в различных целях (напр. для вентиляции угольных куч во избежание их самовозгорания, для синтеза аммиака и др.). Тяжелые углеводороды не смешиваются с водой и щел. р-рами, дают отстой, который отделяется и подвергается дополнительной очистке. Приведены схема установки и конструктивные детали отдельных ее узлов. Ю. Петровский

См. также: Выделение ацетилена из газов крекинга 55425

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

55215. **Определение малых концентраций примесей, содержащихся в сточных водах цехов металлообработки. XI. Определение азота нитратов и нитритов. XII. Определение ортофосфатов. С е р ф а с с, М ь ю р а к а. XIV. Определение химического потребления кислорода. XV. Колориметрическое определение цианатов. Г а р д н е р, М ь ю р а к а, С е р ф а с с. XVI. Колориметрическое определение простых и комплексных цианидов. С е р ф а с с, М ь ю р а к а** (Analytical determination of trace constituents in metal finishing effluents. XI. The determination of nitrate-nitrite nitrogen in effluents. XII. The determination of orthophosphates in effluents. S e r f a s s E. J., M u r a c a R. F. XIV. The determination of the chemical oxygen demand of effluents. XV. The colorimetric determination of cyanates in effluents. G a r d n e r D. G., M u r a c a R. F., S e r f a s s E. J. XVI. The colorimetric determination of total and free cyanides. S e r f a s s E. J., M u r a c a R. F.), Plating, 1956, 43, № 2, 233—234; № 3, 356—358; № 5, 622; № 6, 743—746; № 8, 1027—1030 (англ.)

XI. К 100 мл СВ прибавляют ~ 10 мл р-ра NaOH (250 *г/л*), упаривают до ~ 20 мл, переносят в колбу Кьельдаля и добавляют Al-фольгу. После выдержки в течение 8 час. при 20° приливают 40 мл р-ра NaOH-Na_2S (смешивают 250 мл 25%-ного р-ра NaOH, насыщ. H_2S, с 750 мл 25%-ного р-ра NaOH), перемешивают и отгоняют 50—60 мл в приемник, в котором находится 20 мл 0,1 н. HCl. Разбавив дистиллат до 100 мл, отбирают из него 10 мл, прибавляют 3 капли 2%-ного р-ра гуммиарабика и 1 мл реактива Несслера. Разбавляют до 100 мл, перемешивают и через 5 мин. фотометрируют в 1-*см* кювете при 400 *мμ*. Параллельно проводят контрольный опыт (в тождественных условиях) со 100 мл дистил. воды. Конц-ию N находят по калибровочной кривой, построенной по р-ру KNO_3 (0,2 *мг/мл* N). Чувствительность метода 0,5 *мг/л* N. Ф. Линкова

XII. К 100 мл СВ добавляют 10 мл 36 н. H_2SO_4 и 5 мл 16 н. HNO_3, доводят до кипения, концентрируют и нагревают еще в течение ~ 5 мин. после того, как станут выделяться пары SO_3. При недостаточно полном разрушении органич. в-в жидкость охлаждают, добавляют еще 5 мл HNO_3 и снова нагревают до выделения паров SO_3, повторяя процесс до полного разрушения органич. в-в (р-р не следует выпаривать досуха). Охлаждают, добавляют ~ 25 мл воды, 5 мл 10%-ного р-ра KJ и кипятят 5 мин. (до прекращения выделения паров I_2). Добавляют 10 мл 12 н. HCl и нагревают до появления паров SO_3, повторяя эту операцию дважды. Охлаждают, добавляют ~ 25 мл воды и фильтруют через асбестовый фильтр, промывая небольшими порциями воды. Фильтрат разбавляют до ~75 мл, добавляют 20 мл конц. HNO_3, 1 *г* NH_4NO_3, нагревают до 80°, приливают 15 мл р-ра молибдата аммония (р-р 75 *г* $(NH_4)_6MO_7O_{24}\cdot 4H_2O$ и 75 *г* NH_4NO_3 в 900 мл воды + + 60 мл конц. NH_4OH разбавляют до 1 *л*; перед употреблением фильтруют), перемешивают до появления осадка и выдерживают 1 час при 40°. Осадок отфильтровывают, дважды промывают 5 мл HNO_3 (1 : 100) и растворяют в 10—25 мл NH_4OH (1 : 1). Добавляют ~ 25 мл воды, 5 мл р-ра молибдата аммония и H_2SO_4 (1 : 4) до появления желтой окраски, после чего доливают еще 1 мл ее. Вводят 5 мл р-ра аминонафтола (0,5 *г* 1-амино-2-нафтолсульфокислоты-2 размешивают с 5 мл 16,5% р-ра Na_2SO_3 и растворяют в 195 мл 0,8 *М* р-ра $Na_2S_2O_5$; хранят в темной склянке) и разбавляют до 100 мл. Через 5 мин. фотометрируют при 820 *мμ*. Метод применим для определения ортофосфатов в конц-ии 5—50 *мг/л* в присутствии $\leqslant$ 500 *мг/л* катионов. М. Пасманик

XIV. Отбирают 25 мл СВ, добавляют 100 мл дистил. воды, 0,5 мл 33%-ного р-ра NaOH и 10 мл р-ра $KMnO_4$ (1 мл эквивалентен 0,1 *мг* O_2). Нагревают 30 мин. при ~ 100°, добавляют 25 мл р-ра $MnSO_4$ (67 *г* $MnSO_4\cdot 4H_2O$ с добавкой 138 мл 85%-ной H_3PO_4 и 130 мл конц. H_2SO_4, растворенные в 1 *л*) и 10 мл титрованного р-ра $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (1 мл эквивалентен 1 мл р-ра $KMnO_4$). Охлаждают до комнатной т-ры и титруют р-ром $KMnO_4$. М. Лапшин

XV. 100 мл СВ, не содержащей масел, нейтрализуют разб. р-ром NaOH. Добавляют 5 мл р-ра NaOH + + Na_2S (250 мл 25%-ного р-ра NaOH насыщают H_2S

и смешивают с 750 *мл* 25%-ного р-ра NaOH) и кипятят полчаса, следя, чтобы объем р-ра не стал < 75 *мл*. Р-р нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 4) по фенолфталеину, добавляют еще 5 *мл* H_2SO_4 и кипятят полчаса (объем р-ра также не должен сокращаться < 75 *мл*). Охлажд. р-р переносят в перегонную колбу, добавляют 20 *мл* р-ра NaOH + Na_2S и отгоняют 50—60 *мл* в 20 *мл* 0,1 н. р-ра HCl. Переносят дистиллат в мерную колбу вместимостью 100 *мл* и разбавляют до метки водой. Отбирают из колбы 10 *мл* р-ра, переносят в мерную колбу вместимостью 100 *мл*, добавляют 3 капли 2%-ного р-ра гуммиарабика, 1 *мл* реактива Несслера, перемешивают, разбавляют до метки водой и через 5 мин. фотометрируют при 400 *мμ* (применяя голубой фильтр). Калибровочную кривую строят по р-ру NH_4OH. Метод позволяет определять цианаты в конц-ии 1—50 *мг/л* в присутствии NH_4^+, CN^-, CNS^- и других примесей, содержащихся в данных СВ. Л. Чистяков

XVI. Для определения общей конц-ии цианидов 100 *мл* СВ, имеющей щел. р-цию, вливают в двугорлую колбу, соединенную с капельной воронкой и обратным холодильником. Конец форштоса, отводящего отгоняющиеся пары, погружен в ловушку, заполненную стеклянными бусами и содержащую достаточное кол-во 4%-ного р-ра NaOH (для поглощения HCN). В колбу приливают небольшими порциями 50 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), добавляют 0,5 *г* измельченного $CuCl_2$ и кипятят, пропуская через прибор слабый ток воздуха, 2,5 часа. Р-р из ловушки переливают в стакан, нейтрализуют 1 н. HCl до pH ~7,5 и разбавляют до 100 *мл*. К 1 *мл* полученного р-ра добавляют 0,2 *мл* 1%-ного р-ра хлорамина Т, перемешивают, через 1 мин. добавляют 8 *мл* свежеприготовленного пиридинпиразолонового реактива (0,25 *г* 1-фенил-3-метил-5-пиразолона добавляют к 50 *мл* воды, нагревают до 60°, охлаждают до 18—20° и фильтруют; к фильтрату добавляют профильтрованный р-р 0,01 *г* *бис*-пиразолона в 10 *мл* пиридина) и разбавляют до 10 *мл*. Через 8 мин. фотометрируют при 620 *мμ*. Для определения простых цианидов (а также малоустойчивых комплексных цианидов Zn и Cd) при отгонке HCN взамен H_2SO_4 применяют 50 *мл* лед. CH_3COOH. Метод позволяет определять цианиды в конц-ии $\geqslant 0,1$ *мг/л*.

Ч. IX и X см. РЖХим, 1956, 36185, 36154; ч. XIII см. РЖХим, 1956, 72005. Г. Леви

55216. Загрязнение рек в Ланкашире.— (River pollution in industrial Lancashire.—), Surveyor, 1956, **115**, № 3341, 215—216 (англ.)

Описано сильное загрязнение рек СВ. Многие реки в сухую погоду представляют сточные канавы, БПК воды $\geqslant 100$ *мг/л*, стабильность по метиленовому синему 1—2 часа. Рекомендуется постройка спец. аэрационных установок для повышения конц-ии O_2 в речной воде. М. Губарь

55217. Современное состояние вопроса регулирования загрязнения водотоков. Саутгейт, Геймсон (Recent development in the control of stream pollution. Southgate B. A., Gameson A. L. H.), Surveyor, 1956, **115**, № 3344, 349—354 (англ.)

Рассмотрены проблемы, связанные с охраной водотоков от загрязнения СВ, расчетом окислительной способности по БПК, влиянием синтетич. детергентов на работу очистных сооружений и на аэрацию водотоков. М. Губарь

55218. Интересный случай загрязнения водоема. Силвестр (A paradox of water-pollution control. Sylvester R. O.), Trend Engng Univ. Wash., 1956, **8**, № 2, 8—10 (англ.)

Несмотря на полноценную очистку СВ, спускаемых в оз. Вашингтон, проявляется их вредное влияние вследствие обогащения воды питательными минер. в-вами, способствующими чрезмерному развитию водн. растительности, что приводит к возникновению неприятных запахов и привкуса воды. Рекомендуется удаление соединений фосфора из СВ. М. Губарь

55219. Самоочищение прибрежной морской воды, загрязненной бытовыми сточными водами. Хикс (Self-purification of sewage in harbour waters. Hicks R.), Municip. Engng, 1955, **132**, № 3416, 769, 771 (англ.)

Самоочищение (С) зависит главным образом от интенсивности процессов фотосинтеза и наличия морского планктона. Показателем С является кол-во *Coli*-бактерий. Масла и ряд органич. соединений весьма устойчивы при С. Л. Милованов

55220. Автоматическое управление процессом коагуляции, основанное на измерении электропроводности. Бабкок, Ноултон (Conductivity-difference control of chemical coagulation. Babcock R. H., Knowlton K. F.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 6, 622—628 (англ.)

Способ основан на том, что при введении коагулятора электропроводность (I) воды возрастает прямопропорционально его дозе. Для исключения влияния абс. величины I, которая изменяется с изменением т-ры и хим. состава воды, определяют разность I воды до и после ввода коагулятора. В зависимости от величины этой разности через усилитель подается сигнал на автомат, изменяющий подачу раствора $Al_2(SO_4)_3$. Измерение разности I в лабор. условиях облегчает определение потребных доз реагентов. Г. Крушель

55221. Приготовление и применение активированной кремнекислоты. Блэк.— Дискуссия. Гриффин (Preparing and using activated silica. Black Charles A., Discussion. Griffin A. E.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, 15 June, 95—98 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 43719.

55222. Опыт силикатирования воды на водопроводной станции Шарлотсвилл. Хейни (Experiences with activated silica at Charlottesville, Virginia. Haney C. G.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 3, 105—107 (англ.)

Исходная вода характеризуется высокой конц-ией Fe, цветностью 5—200 *мг/л* и мутностью 5—50 *мг/л*, доходящей иногда до 100 *мг/л*. В сочетании с силикатированием коагуляция $Al_2(SO_4)_3$ протекает успешно. Для силикатирования применяется прибор «Силактор», в котором производится непрерывное активирование кремнекислоты хлором (время перемешивания 2 мин.). Оптимальная доза SiO_2 2—3 *мг/л* при времени желатинирования 10—15 мин.; хорошие хлопья образуются, однако, и при дозах 1—5 *мг/л* и времени желатинирования 5—30 мин. Введение реагентов: SiO_2, $Al_2(SO_4)_3$ (13—26 *мг/л*), $Ca(OH)_2$ (3,5—12 *мг/л*) и Na_2SiF_6 происходит в смесителе (время пребывания 6 мин.). Образование хлопьев продолжается 1 час, отстаивание 4 часа. При большой мутности исходной воды pH поддерживается $\approx 6,3$; при большой цветности $\approx 5,3$—5,6. Хлорирование производится из расчета остаточной конц-ии Cl_2 0,15—0,50 *мг/л*. Для предотвращения коррозии вода обрабатывается кальгоном дозами 2—3 *мг/л* (остаточная конц-ия метафосфатов 0,5, ортофосфатов 0,3 *мг/л*). О. Мартынова

55223. Влияние пути жидкости в отстойнике на процесс осаждения. Фитч (Flow path effect on sedimentation. Fitch E. B.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 1, 1—9 (англ.)

Теоретический анализ процесса осаждения грубодисперсных примесей СВ в горизонтальных и радиальных отстойниках не подтверждает распространенного мнения о преимуществе длинных горизонтальных

отстойников по сравнению с радиальными той же площади. В. Клячко

55224. **Фильтрование** (Filtration. Revision of «Water quality and treatment». Chapter II.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 7, 787—818 (англ.)

Переработка главы II из монографии «Качество воды и ее обработка» (American Water Works Assoc., New York, 1950). М. Лапшин

55225. **Выбор метода обезжелезивания воды из артезианских скважин. Клячко В. А.**, Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 8, 8—11

Экспериментально выяснилась скорость окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} при различных pH в контактных резервуарах (КР) и на контактных фильтрах (КФ). Скорость окисления в КР возрастает с повышением pH; практич. использование процесса может иметь место лишь при pH$\geqslant$8. На КФ при условии покрытия фильтрующей загрузки пленкой MnO_2 окисление проходит на 100% менее чем за 10 мин. при любом pH$>$5,25. Рекомендуется следующая схема обезжелезнения: подсос воздуха перекачивающим воду насосом (2 *л* на 1 *г* Fe^{2+}), фильтрование через КФ, загруженный 1,5-*м* слоем черного песка (покрытого MnO_2) с зернами 0,7—1,2 *мм*, и последующее фильтрование через обычный фильтр. Скорость фильтрования в обоих фильтрах 10—15 *м / час*. Г. Крушель

55226. **Скорость обмена ионов в системе Na^+— K^+— смола «дауэкс-50». Судзата, Банчеро, Уайт** (Rates of ion exchange in the system sodium-potassium — dowex 50. Sujata A. D., Banchero T. J., White R. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2193—2199 (англ.)

Исходя из предпосылки, что скорость ионного обмена лимитируется коэф. диффузии, было получено математич. выражение для выходной кривой при обмене ионов K^+ на Na^+. Определенные экспериментально коэф. скорости р-ций: KCl + Na-катионит и NaCl + K-катионит на смоле «дауэкс-50» не подтвердили значений коэф., принятых в вышеуказанном ур-нии. Н. Субботина

55227. **Анионирование воды с использованием сильноосновных анионитов. Кунин, Мак-Гарви** (Anionic softening of water with strong-base anion exchange resins. Kunin Robert, McGarvey Frank), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1230—1235 (англ.)

Исследовалось удаление из воды F^-, HS^- и HCO_3^- с помощью сильноосновных Cl-анионитов (эмберлит IRA-400, IRA-410, IRA-401 и IRA-411). Фильтрование проводилось со скоростью 6 *м/час*, регенерация (10%-ный NaCl) со скоростью 3 *м/час*. Рабочий цикл фильтра (диаметр фильтра 25,4 *мм*, объем анионита 250 *мл*) заканчивался по достижении остаточной конц-ии, равной 10% от исходной. Регенерация проводилась прямоточным и противоточным способом при различных уд. расходах NaCl. Емкость поглощения (*E*) по F^- и HCO_3^- больше у анионитов IRA-411 и IRA-410, чем у IRA-401 и IRA-400; по HS^-— наоборот. С увеличением в исходном р-ре относительной конц-ии удаляемого иона *E* возрастает. Способ противоточной регенерации обеспечивает бóльшую *E* и меньшие остаточные конц-ии. При уд. расходе NaCl 64 *кг/м³* (IRA-410, регенерация прямоточная) и остаточной конц-ии $F^- \approx 6\%$ от исходной *E* по $F^- \approx 10$ *г-экв/м³* (исходный р-р: 4 *мг-экв/л* NaCl, 0,4 *мг-экв/л* NaF); соответственно при остаточной конц-ии $HCO_3^- \approx 10\%$ от исходной, *E* по $HCO_3^- \approx$ $\approx$160 *г-экв/м³* (исходный р-р: 5 *мг-экв/л* NaCl, 5 *мг-экв/л* $NaHCO_3$). Добавление NaOH к регенерирующему р-ру увеличивают *E* по HCO_3^-, pH фильтрата при этом повышается с 6—7 до 9—11. *E* по HS^- в сильной степени зависит от pH исходного р-ра; при pH 10 *E* в $\sim$20—25 раз больше, чем при pH 7. При постоянном pH исходного р-ра *E* заметно возрастает при добавлении $NaHCO_3$ в регенерирующий р-р (в $\sim$10—12 раз при добавлении 10% $NaHCO_3$ от конц-ии NaCl). При уд. расходе NaCl 80 *кг/м³* (IRA-400) и остаточной конц-ии $HS^- \approx 1\%$ от исходной *E* по $HS^- \approx 20$ *г-экв/м³* (исходный р-р: 4 *мг-экв/л* H_2S, pH 7). Малая *E* является недостатком Cl-анионирования воды, простота технологии и невысокие уд. расходы реагентов — его достоинством. Н. Субботина

55228. **К вопросу о катионитовых свойствах гумусовых бурых углей и о возможности применения их для водоумягчения. Геблер И. В., Страмковская К. К.**, Изв. Томского политехн. ин-та, 1956, **83**, 240—247

Приведены результаты лабор. испытания бурых углей Иршинского месторождения, подтверждающие возможность их применения для умягчения воды. Н. Субботина

55229. **Установка для термического обессоливания морской воды. Хатчесон** (Sea water distillation plant. Hutcheson W. W.), Engineer, 1956, **201**, № 5236, 596—597 (англ.)

Краткое описание 3-ступенчатой установки производительностью 150 *м³/сутки* для обессоливания воды Персидского залива с конц-ией (в *мг/л*): Cl^- 24 400, Ca^{2+} 530, Mg^{2+} 1635. Для предотвращения накипеобразования применяется препарат «Беллоид» с добавкой спец. реагента против вспенивания. Вскрытие испарителей 1-й ступени производится 1 раз в 2 месяца, остальных — каждые 3—4 месяца. О. Ленчевский

55230. **Результаты опытов удаления кислорода при помощи гидразина на станции Спрингдейл. Бейкер, Марси** (Hydrazine as an oxygen scavenger. A progress report on tests at Springdale Station. Baker M. D., Marcy V. M.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 2, 299—303, discuss., 303—304 (англ.)

Опыты проводились на барабанном котле (давл. 100 *ат*, т-ра 500°). Гидразин вводился в виде 22,5%-ного р-ра (приготовленного на конденсате) при 60° в экономайзер. При вводе в котловую воду в течение 24 час. от 104 до 640 *г* (в разных опытах) N_2H_4 остаточная конц-ия N_2H_4 в котловой воде составляла 0,020—0,055 *мг/л*, конц-ия NH_3 в конденсате 0,28—0,50 *мг/л*; конц-ия O_2 была равна нулю. Конц-ия N_2H_4 в насыщ. паре в среднем составляла 0,009 *мг/л*, в конденсате 0,004 *мг/л*. Очевидно, часть N_2H_4 разлагается в перегревателе при 500°. Применение N_2H_4 приводит к резкому уменьшению коррозии и уменьшению конц-ии Cu и Fe в конденсате и питательной воде вследствие поддерживания pH питательной воды в пределах 8,9—9,2 без спец. аминирования ее. Конц-ия в питательной воде Cu^{2+} 0,003 *мг/л*, Fe^{2+} 0,015 *мг/л* (в среднем). При комнатной т-ре взаимодействие растворенного N_2H_4 с O_2 протекает медленно, так же как и в насыщ. паре при 175°. К недостаткам N_2H_4 относится его сравнительно высокая стоимость. Основным вопросом применения N_2H_4 для промышленных котлов высокого давления является установление оптимальных доз. О. Мартынова

55231. **Химические основы подготовки воды для промышленного использования. Бини** (Chemical aspects of water treatment. Beenie A. K.), Proc. Roy Austral. Chem. Inst., 1956, **23**, № 3, 76—82 (англ.)

Краткий обзор. М. Губарь

55232. **Сброс сточных вод в Швеции. Гарнер** (Sewage disposal in Sweden. Garner James), J. Sanit. Engng Div. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 2, 958-1—958-3 (англ.)

Краткое описание реконструкции канализационной системы в Стокгольме. В. Разнощик

55233. Влияние промышленных сточных вод на работу очистных станций московской канализации. Попова Н. М., Карпинский А. А., Гор. х-во Москвы, 1956, № 5, 16—18

Промышленные СВ составляют 50% от общего колва СВ Москвы. Обнаружено залповое поступление СВ с pH < 5, а также с высокой конц-ией солей Cr, Fe, Cu и др. Вследствие этого выводятся из строя очистные сооружения малых станций, наблюдается вспенивание в метантенках (одна из причин — соли Cr). Даже в крупных метантенках Курьяновской станции отмечалось временное повышение конц-ии жирных к-т с 5 до 17—25 *мг-экв/л* и падение щелочности с 85 до 40—55 *мг-экв/л*, вызванное активным илом, аккумулировавшим в аэротенках токсичные в-ва. Авторы считают необходимым высокотоксичные СВ очищать на местных сооружениях (при предприятиях) с последующим выпуском в канализацию. В. Разнощик

55234. Исследование влияния типичных синтетических детергентов на очистку сточных вод. Рейболд, Томпсон (Detergents in sewage: more types studied. Raybould R. D., Thompson L. H.), Municip. Engng, 1956, **133**, № 3445, 43—45 (англ.)

Наблюдения проводились на действующей станции с искусств. добавкой к СВ синтетич. детергентов (СД) типа алкилбензолсульфокислот: Santomerse (I) и Tide (II). СД дозировались из расчета 10, 15 и 20 *мг/л*. С каждой дозировкой наблюдения проводились 2 месяца. В отстойниках удалялось $\sim 33\%$ I (сорбция на осадках), на фильтрах $\sim 60\%$, $\sim 25\%$ уходило с очищ. СВ. I увеличивал окисляемость СВ из вторичного отстойника на 10%, белковый N на 20%, наблюдалось повышение БПК. Нитрификация в присутствии I улучшалась. Состав очищ. СВ сильно ухудшался зимой. В очищ. СВ наблюдалось образование небольшой пены, быстро исчезающей в водоеме. Отстаивание активного ила ухудшалось. Дозы II в 10,20 и 30 *мг/л* увеличивали окисляемость СВ после фильтров соответственно на 18,26 и 33%. Наблюдалось ухудшение состава СВ по БПК и N нитратов. Удаление II на фильтрах составляло 39%, на всех сооружениях 60%. Высокие дозы II подавляли нитрификацию. Добавки СД вначале препятствуют сбраживанию осадков, но по истечении 3 месяцев получение газа такое же, как и в контроле. Л. Милованов

55235. Принципы расчета канализационных очистных сооружений. Эскритт (The principles of sewage works design in relation to river board requirements. Escritt J. B. Discussion.—), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 4, 322—337; Discuss., 1955, № 2, 131—133 (англ.)

Освещены проблемы очистки бытовых и ливневых СВ в Англии, приведены эмпирич. ф-лы и рекомендации по расчету и эксплуатации сооружений. Для вертикальных отстойников рекомендуются скорости потока: 1,4 *м/час* (первичные) и 1,8 *м/час* (вторичные) при этом $S_2 = S_1 / C_1 \lg S_1 D^n$, где S_1 и S_2 — конц-ия грубодисперсных примесей в исходной и в отстоенной СВ (*мг/л*), $C_1 \sim 1{,}1$ и $C_2 \sim 10$ (const), D — время отстаивания (час), $n = \lg S_1 / C_2$. Рекомендуется увеличение высоты загрузки биофильтров до 3,6 *м* и более. В дискуссии высказывается мнение, что увеличение высоты загрузки биофильтров > 3 *м* бесполезно В. Р.

55236. Биохимическая очистка бытовых и промышленных сточных вод в преаэраторах и на двухступенных высоконагружаемых биофильтрах. Фостер (Pre-aeration and two-stage filters for sewage and industrial wastes. Foster Damon), Wastes Engng, 1956, **27**, № 5, 224—225 (англ.)

Краткое описание станции. В. Разнощик

55237. Очистка сточных вод на Курьяновской станции аэрации. Карпинский А. А., Эль М. А., Гор. х-во Москвы, 1956, № 1, 21—25

Пятилетний опыт эксплуатации показал: 1) грубые решетки излишни, мелкие вполне надежны; 2) сброс дробленых отбросов в СВ является причиной засорения трубопроводов и насосов; 3) качество очистки СВ зависит от эффективности предварительного отстаивания; 4) оптимальная нагрузка на вторичные отстойники 1,1—1,2 $м^3/м^2$ при иловом индексе 80÷120; 5) процесс брожения в крупноразмерных метантенках устойчив. В. Разнощик

55238. Проектирование аэротенков. Заградка (Navrhování aktivačnich čistíren s aerací dmychaným vzduchem. Zahrádka Vl.), Voda, 1956, **35**, № 3, 93—96 (чешск.)

Рассмотрены способы расчета аэротенков для нескольких модификаций очистки СВ. Предложено деление аэротенков на 4 группы, облегчающее их проектирование. Для предварительных расчетов рекомендуется пользоваться методом Имгоффа, для уточнения — методами Королькова и Базякиной. С. Яворовская

55239. Камеры сбраживания для промышленных сточных вод. Дворжак (Návrh, vyhnívacích komor pro průmyslové odpadní vody. Dvořák J.), Voda, 1956, **35**, № 1, 21—22 (чешск.)

Приведены эскизы камер сбраживания, перемешивание СВ в которых осуществляется гравитационным способом. Описана работа установки, в которой предварительная очистка промышленных СВ производится анаэробным способом, а доочистка — на биофильтрах. Д. Шапиро

55240. Обработка сульфидным методом радиоактивных сточных вод, содержащих рутений. Мартин, Майлс (The treatment of ruthenium-rich radioactive effluents by sulphide processes. Martin F. S., Miles G. L.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 3, **1**, 368—397 (англ.)

Исследовано выделение индикаторных кол-в Ru^{106} из азотнокислых р-ров обработкой последних H_2S с последующим соосаждением (или адсорбцией) Ru^{106} на сульфидах металлов или других твердых средах. При действии H_2S на р-р соли Ru^{106} последний переходит в колл. состояние. Введением в такой р-р CuS, а также сульфидов других металлов (Sb, As, Pb, Cd, Bi, Sn), фосфата Al или кизельгура можно удалить основную массу Ru^{106}. При образовании CuS непосредственно в р-ре Ru^{106}, насыщ. H_2S, Ru^{106} удаляется на 99%. Эффект удаления повышается при увеличении конц-ии H_2S, повышении т-ры и увеличении времени контакта р-ра с осадком до 3 час. Кислотность р-ра оказывает малое влияние. При фильтровании через гранулированный Sb_2O_3 при 70—75° Ru^{106} удаляется на 98%, концентрируясь на первых слоях фильтра, и не вымывается из них при обработке 6 *М* HNO_3. Хороший эффект достигается при фильтровании р-ра, подкисленного до pH 1 и насыщ. H_2S, через колонку с графитом, углем (удаление на 99,5%) или кизельгуром при 70°. По мнению авторов, Ru^{106}, находящийся в исходном р-ре в виде комплексов нитрозилрутения, при действии H_2S переходит в $RuNO(SH)_3$, образующий коллоид, который коагулирует в присутствии сульфидов. Метод может быть применен для очистки СВ от содержащегося в них Ru^{106}. В. Левин

55241. Обработка сточных вод цехов гальванических покрытий. Петтет (Treatment of electroplating wastes. Pettet A. E. J.), Prod. Finishing, 1955, **8**, № 8, 57—63, 102 (англ.)

Для удаления из СВ хроматов рекомендуется их восстановление $FeSO_4$ при pH 4—10 (в течение 1 часа) с последующим осаждением гидроокиси Cr^{3+}. Восстановление возможно при pH 3, образование осадков при

этом меньшее. Возможно извлечение CrO_4^{2-} из СВ фильтрованием их через катионитные и анионитные фильтры. При обработке СВ (содержащих цианиды Na, K, Zn и Cd) $FeSO_4$ (из расчета 20 *г* на 1 *г* CN^-) при pH 7,5—9 конц-ия CN^- снижается до 5—10 *мг/л*. Полное разрушение цианидов Na, K, Zn и Cu достигается хлорированием при pH ~ 11. Хлорирование проводят избытком NaClO или Cl_2 при времени контакта 30 мин. Избыток Cl_2 удаляют $Na_2S_2O_3$. Применение $KMnO_4$ и O_3 для окисления CN^- экономически малоприемлемо. При биохим. окислении СВ, содержащих цианиды Na, K, Zn, Cu и Cd, на биофильтрах достигается снижение их конц-ии на 97—99%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 30026. А. Фихман

55242. **Применение пробного коагулирования для выбора оптимальных условий. Ньютон, Уагнер** (Controlling chemical treatment by use of «coagulation jar tests». Newton K. W., Wagner G. W.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 3, 110—113 (англ.)

Описан процесс обработки промышленных СВ машиностроительного з-да путем коагуляции с известкованием и силикатированием. Выбор оптимального коагулятора и его дозировки, а также установление необходимости подкисления, потребного времени и интенсивности перемешивания осуществляется на основании пробной коагуляции. О. Мартынова

55243. **Обесфеноливание аммиачных сточных вод газового завода в Мариендорфе. Кернер** (Die Entphenolung des Ammoniakwassers in der Gaskokerei Mariendorf. Kärrner Joachim), Gasund Wasserfach, 1956, **97**, № 9-10, 374—377 (нем.)

СВ в кол-ве 480 $м^3$ в сутки, содержащие ~ 6,5 *г/л* свободного, ~10 *г/л* общего NH_3, ~0,5 *г/л* H_2S и ~ 3 *г/л* фенолов, подаются на установку для предварительного удаления из СВ летучих примесей и далее поступают в 2 гравитационных смолоотстойника с общей емк. 500 $м^3$. Обессмоленные СВ направляются в яму для аммиачной воды, где в среднем пребывают 3 суток. Забираемые из ямы СВ поступают в колонну предварительной очистки (удаление смоляных масел и примесей нафталина), где проходят через слой C_6H_6, а затем поступают на противоточную экстракционную колонку. В качестве экстрагента применяется бензол в соотношении к воде 1,1 : 1. Обесфеноленные СВ используются для мокрой очистки газа от H_2S, а бензольный экстракт подвергается 3-кратной щел. промывке 20%-ным р-ром NaOH. C_6H_6 возвращается в цикл экстракции, фенолят Na идет на переработку. На протяжении ~ 17 месяцев работы конц-ия фенолов в СВ в среднем снижалась с 2,2—2,4 *г/л* до 82—116 *мг/л*. Потери C_6H_6 составляли 0,25 *кг/м³* СВ. С. Конобеев

55244. **Общие соображения об очистке сточных вод целлюлозных и бумажных фабрик. Зандер** (Reinigung der Abwässer aus Zellstoff- u. Papierfabriken, warum und wie. Sander), Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 9, 336—337 (нем.)

55245. **Обработка диффузионной воды хлораминами. Павлас** (Úprava barometrické vody pro difusi chloraminací. Pavlas P.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 10, 239—240 (чешск.)

Предложена обработка диффузионной воды, содержащей NH_3, р-ром Cl_2 в конц-ии, не превышающей конц-ию NH_3 больше чем в 10 раз. При этом в воде образуются моно- и дихлорамины, обладающие бактерицидными свойствами. Обработанная таким образом вода может быть частично возвращена в цикл. З. Бобырь

55246. **Обследование водного хозяйства пивоваренных заводов. Болбериц** (Sörgyárak ipari vízhaztartásának vizsgálata. Bolberitz Károly), Hidrol. közl., 1956, **36**, № 2, 149—160 (венг.; рез. русск., англ.)

Рекомендуется многократное использование воды при замочке овса, извлечение из СВ дрожжей и повторное применение СВ в других производственных операциях. Уменьшением кол-ва сбрасываемых СВ достигается снижение расходов на канализацию. Н. Милованов

55247. **Биохимическая очистка сточных вод от производства антибиотиков. Хау, Парадисо** (Treated by modified activated sludge and biofiltration units. Howe Robert H. L., Paradiso S. M.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 5, 210—212 (англ.)

Краткое описание станции очистки СВ от произ-ва антибиотиков в смеси с бытовыми СВ. Мощность 4000 *м³/сутки* при нагрузке по $БПК_5$ 5 *т/сутки*. Применена 2-ступенная биохим. очистка, которой предшествует нейтр-ция и преаэрирование; 1-я ступень — аэротенки, 2-я — биофильтры. Показатели качества очищ. СВ: $БПК_5$ 4,5—17,8 *мг/л*; грубодисперсные примеси 20—40 *мг/л*. В. Разнощик

55248. **Измерение времени пребывания сточных вод в отстойниках с помощью радиоизотопов. Симан** (Settling basin detention time by radiotracer. Seaman William), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 3, 296—305 (англ.)

Описание опытов с использованием K^{42}. С. Конобеев

55249 П. **Осветление воды коагуляцией в присутствии водонерастворимых производных целлюлозы. Глур** (Water clarification using alkalisoluble water-insoluble cellulose derivative coagulation aid. Gloor Walter E.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2728724, 2728725, 27.12.55

I. При осветлении воды коагулированием, помимо сульфата Al или Fe, добавляют растворимые в щелочах и нерастворимые в воде эфиры целлюлозы в конц-ии 0,1—10 *мг/л*. При этом образуются плотные быстрооседающие хлопья.

II. Патент отличается от предыдущего тем, что применяются в тех же конц-иях водорастворимые эфиры целлюлозы. О. Мартынова

55250 П. **Фильтрующий аппарат** (Filtering apparatus) [Turn-Over Filter Co., Ltd]. Англ. пат. 721531, 5.01.55

Предложена конструкция фильтра, в котором промывка песка призводится эжекцией его из фильтра через трубопровод струями воды из насадок с автоматич. регулированием напора промывной воды. А. Смирнов

55251 П. **Добавки при дистилляции морской воды. Лидделл** (Evaporation of sea water and materials useful therein. Liddell Robert W., Jr) [Hagan Corp.]. Канад. пат. 513940, 21.06.55

Для предотвращения накипеобразования в испарителях морской воды предложен ряд составов, напр.: 1 вес. ч. водорастворимого полифосфата Na или аммония (соотношение Na_2O или соответственно NH_3 и P_2O_5 от 0,4 : 1 до 2:1), 1—2 вес. ч. производного лигнинсульфокислоты, 0,02—0,20 вес. ч. водорастворимого производного полиалкиленгликоля (простого или сложного эфира), цепь которого содержит 8—20 атомов. С. О. Мартынова

55252 П. **Н-катионирование воды** (Hydrogen-ion-exchange processes for the treatment of water) [The Permutit Co. Ltd]. Австрал. пат. № 166133, 15.12.55

При Н-катионировании воды нижние слои фильтра загружают сильнокислотным катионитом, верхние — слабокислотным (воду фильтруют сверху вниз). Для регенерации пропускают к-ту сначала через слой сильно

кислотного катионита в направлении сверху вниз. Затем все кол-во к-ты, потребное для регенерации, пропускают только через верхний слой (в том же направлении). Н. Субботина

55253 П. Метод обработки воды. Гандерсон (Method of and composition for conditioning water. Gunderson Lewis O.) [Dearborn Chemical Co.]. Канад. пат. 518024, 1.11.55

Предлагаются следующие ингибиторы вспенивания воды. 1. Соединения, в молекуле которых находится ряд оксиалкиленных групп, связанных с ацетальной группой и заканчивающихся полярными группами с углеводородной цепью минимум из 4 атомов С. 2. Соединения, в молекуле которых находятся минимум 25 оксиалкиленных групп, связанных с ацетальной группой (минимум из 8 атомов С) и заканчивающихся амидными группами с углеводородной цепью минимум из 11 атомов С. 3. Соединения, молекулы которых имеют концевые N-содержащие гидрофильные группы (типа амидо- или аминогрупп) и сложноэфирные группы; каждые из этих групп содержат цепь минимум из 11 атомов С. 4. Соединения типа полиалкиленполиамина, 2 крайних атома N которых ацилированы карбоксикислотой с цепью минимум из 11 атомов углерода, а средний атом N связан с оксиалкиленными группами, этерифицированными карбоксикислотой. О. Мартынова

55254 П. Аппарат для кондиционирования воды (Water conditioners) [Canadian General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 724029, 16.02.55

Аппарат, предназначенный для получения небольших кол-в очищ. воды, имеет форму цилиндра, расширенного вверху в виде воронки и оканчивающегося внизу конусом. Корпус, выполненный из пластмассы, имеет диам. ~25 *мм*, длину ~ 115 *мм*. Внутри корпус заполнен ионитом, который по мере истощения изменяет свой цвет от голубого до янтарно-желтого. Ионит помещен на подстилочный слой из стеклянной ткани и сверху накрыт таким же слоем. Производительность аппарата ~1 *л/час*. Н. Субботина

55255 П. Фильтросы (Diffusers.) [Chicago Pump Co.]. Англ. пат. 715650, 15.09.54

Конструкция свободно подвешенного фильтроса состоит из двух полых полуцилиндров: нижнего, служащего жесткой основой, и верхнего — вкладыша из пористого материала. Воздуховод подсоединен к торцу нижнего полуцилиндра на шарнире, что допускает качание и извлечение фильтроса для осмотра и ремонта. В. Разнощик

55256 П. Очистка сточных вод бумажных фабрик с помощью флотации. Шварц, Хенниг (Purification of paper mill white water by froth flotation. Schwarz Rudolf, Hennig Theodor) [Zschimmer & Schwarz]. Пат. США 2729334, 3.01.56

СВ от произ-ва целлюлозы, бумаги и картона, содержащие наполнитель и небольшие кол-ва волокна, предлагается подвергать флотации с применением в качестве флотореагента смеси сульфированных жиров (I) и протеинов (II). Относительные кол-ва I и II могут колебаться в широких пределах. В качестве I могут применяться сульфированное касторовое, чайное, оливковое, хлопковое масло и другие жирные сульфокислоты. В качестве II могут быть использованы животный клей, желатина, кератин, альбумин и др. С. Конобеев

См. также: Определение фенилмеркурацетата в сточных водах 56120. Разделение полифенолов в сточных водах 54753. Иониты 55974. Вода для пищевой пром-сти 56494. Коррозия водомеров 56586. Удаление котельной накипи 56608, 56609. Автоматика при питании котлов 56697.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

55257. Исследования в угольной промышленности. Джонс (Research in the coal industry. Jones W. Idris), Fuel Efficiency, 1955, **3**, № 20, 266—268; 270; Gas J., 1955, **281**, № 4782, 243—244, 247 (англ.)

Краткая характеристика некоторых исследовательских работ, в области добычи и переработки каменных углей, выполненных и ведущихся в Англии по заданиям Национального Совета по углю. См. РЖХим, 1956, 59078. Н. Кондуков

55258. Твердые минеральные топлива. Радмахер (Feste mineralische Brennstoffe (ISO-Arbeit). Radmacher W.), DIN-Mitt., 1955, **34**, № 10, 429 (нем.)

Краткая информация о совещании Международного Технического комитета по твердому топливу, происходившем в Стокгольме. Присутствовали представители 16 стран. Дан перечень обсуждавшихся вопросов и краткое содержание основных решений. Д. Цикарев

55259. Современное состояние знаний о лигнине и его роли в генезисе угля. Фукс (Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnis des Lignins und seiner Bedeutung für die Kohlengenese. Fuchs W.), Brennstoff. Chemie, 1955, **36**, № 23-24, 353—358 (нем.)

После краткого обзора данных о лигнине описан метод его ступенчатого окисления с анализом наличия поликонденсированных ароматических систем. С. Гордон

55260. О некоторых новых взглядах на генезис эстонского сланца-кукерсита. Раудсепп Х. Т., Химия и технол. топлива, 1956, № 12, 33—40

Автор считает, что кероген кукерсита образовался из остатков организмов, обитавших в ордовикском море, не по сапропелитовому режиму в восстановительной среде, а в окислительной. Основная часть органич. в-ва разрушалась, а оставались и попадали в образующийся пласт наиболее стойкие к окислению продукты гидролиза и окисления жиров. М. Марьясин

55261. Переработка каменных углей. Брохе (Steinkohlenveredlung — Rückblick und Ausschau. Broche Hans), Glückauf, 1956, **92**, № 49-50, 1481—1490 (нем.)

Обзор развития процессов переработки каменного угля. На примере Рурской области (ФРГ) приведены цифровые данные сравнительного роста добычи угля, выработки брикетов, кокса, газа, жидкого топлива, хим. продуктов и электроэнергии. Критически рассмотрены новые методы переработки углей и указана их эффективность. Намечены пути дальнейшего развития углепереработки. И. Богданов

55262. Термографические исследования углей Восточной Сибири. Жданкович Л. Н., Перепелица А. Л., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 9, 22—33

Проводился термографич. анализ ряда углей с помощью термографич. установки, принцип действия которой основан на записи разности т-р эталонного стандартного в-ва (MgO) и исследуемой пробы в зависимости от времени при заданной равномерной скорости нагрева образца и эталона, заключенных в одном металлич. тигле. И. Марьясин

55263. Облагораживание угля путем неполного гидрирования его. Пампух, Надзякевич (Uszlachetnianie węgla przez częściowe uwodornienie. Pampuch Roman, Nadziakiewicz

Julian), Koks, smola, gaz, 1956, **1**, № 2, 45—52 (польск.)

По материалам отечественных и зарубежных исследований, рассмотрено влияние гидрирования, в частности неполного, на изменение свойств углей, что позволит перевести некоксующиеся угли в коксующиеся. Высказано соображение, что химизм неполного гидрирования сводится к отщеплению реакционных групп полярных атомов, причем водород, по-видимому, играет роль не столько фактора для введения H_2 в состав молекул, сколько центра для перегруппировки угольных молекул; механизм процесса указывает, что наилучшие результаты в изменении свойств угля могут быть достигнуты только в начальной стадии гидрирования. Библ. 23 назв. К. З.

55264. **Экстрагирование каменных углей. I. Влияние предварительной обработки угля на процесс экстракции. Крёгер** (Die Steinkohleextraktion. I. Extraktionsverfahren und Einfluß der Kohlevorbehandlung. Kröger Carl), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 7, 441—446 (нем.)

Критически рассматриваются различные методы экстрагирования (Э) углей. Значительный интерес представляет Э под давлением по методу Рота и Брохе; в качестве р-рителя применяется смесь тетралина, нафталина и фенола. Предварительное окисление угля увеличивает кол-во гуминовых к-т, уменьшает вспучивание угля при Э; обеззоливание угля смесью HCl-HF повышает скорость набухания угля в органич. жидкостях. Степень измельчения угля не оказывает очень большого влияния на процесс Э. Действие эффективных р-рителей связано с набуханием угля в них; в неспецифич. р-рителях набухание совершенно отсутствует (бзл) или слабо проявляется (этиловый сп.). Высушенный при 110° уголь набухает меньше, чем влажный уголь. Степень набухания угля целесообразно определять в аппарате Энслина, основанном на измерении кол-ва поглощенной жидкости; интермицелярное набухание протекает достаточно скоро и определяется сольватацией угольных мицел. При Э под давлением смесью тетралина и крезола набухание наблюдается при 280—300°; в этих условиях бесструктурный витрит показывает мелкоячеистую структуру. Фузит, экзинит и микринит в процессе набухания изменяются мало. В. Загребельная

55265. **Динамика нагрева и некоторые теплофизические свойства сланца-кукерсита. Куйв К. А.**, ENSV Teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, 5, № 4, 297—307 (рез. эст., англ.)

Работа посвящена изучению теплофиз. свойств сланца-кукерсита в куске и в зернистом слое. Эксперим. исследовались динамика нагрева при нестационарном режиме и температурное поле в испытуемых образцах при установившемся режиме. Результаты исследования по температуропроводности сланца при различных т-рах могут быть использованы для расчета технологич. процессов и аппаратов сланцехим. пром-сти. Приведены данные о коэф. эффективной теплопроводности сланца в куске и в зернистом слое при различных т-рах. И. Марьясин

55266. **Горючие сланцы месторождения Ум-Барек. Гил-Ав, Хеллер, Штеккель** (The Um Barek oil shale. Gil-Av E., Heller S., Steckel F.), Bull. Res. Council Israel, 1954, **4**, № 2, 136—143 (англ.)

Отличительный особенностью исследованных образцов горючих и битуминозных сланцев из Ум-Барека является присутствие большого кол-ва S и N. Дистиллаты, выделенные в кол-ве 30—50%, содержали 6—7% S и 0,8—2,0% N; в газе (выход 10—15%) содержание H_2S доходило до 38%. Теплотворная способность образцов горючих сланцев лежала в пределах 630—1550 *кал/г*, в зависимости от содержания в них горючих. З. Векслер

55267. **Коксогазовый завод в Бридлингтоне (Англия).**— (Brindlington carbonising plant.—), Coke and Gas, 1955, **17**, № 193, 211—216 (англ.)

Описание общей схемы и отдельных аппаратов коксогазового з-да производительностью 20 000 *т* угля в год; коксование производится в ретортах с наружным обогревом; период коксования от 14 до 24 час. Мощность 49,5 тыс. $м^3$ газа в день с калорийностью 5150 $ккал/м^3$. Даны средний состав угольной шихты, применявшейся в 1951—1954 гг., выход кокса, газа, смолы и пр. Д. Цикарев

55268. **Самопроизвольное возгорание. Шрам** (Spontaneous combustion. Schram G. H.), Instn Fire Engrs Quart., 1956, **16**, № 22, 139—150 (англ.)

Рассматриваются свойства и причины самовозгорания различных органич. и неорганич. в-в и материалов, в том числе углей смесей углеводородов с окислителями и пр., а также необходимые меры предосторожности. В. Щекин

55269. **Вопросы брикетирования на основе исследования с помощью гидравлического пресса. Раммлер, Баунак** (Fragen der Brikettbildung auf Grund von Untersuchungen mit der hydraulischen Presse. Rammler Erich, Baunack Fritz), Freiberger Forschungsh., 1956, **A**, № 49, 104—149 (нем.)

Приводится анализ различных ф-л для определения сжатия угля в процессе брикетирования (Б) и характеризуются кривые изменения давления в штемпельных прессах. Определяется объем пор в угле до и после Б в зависимости от содержания влаги. Индекс пластичности и прочность брикетов имеют максим. значения при определенной влажности. Уд. расход энергии на Б определяется в зависимости от ситового состава, влажности и других факторов. Опыты Б в гидравлич. прессе показали, что при повышении кол-ва прессований возрастает прочность на раздавливание. В. Загребельная

55270. **Графическая интерпретация формул для определения производительности брикетных прессов. Рамлер, Глёкнер** (Graphische Auswertung der Leistungsformeln für Braunkohlenbrikettpressen. Rammler Erich, Glöckner Erich), Freiberger Forschungsh., 1955, **A**, № 32, 42—57 (нем.)

Рассматриваются различные ф-лы для определения производительности брикетных прессов. Устанавливается ряд дополнительных характеристич. величин. Приводятся таблицы и номограммы, существенно упрощающие расчеты. В. Загребельная

55271. **Экономические показатели обогащения углей Донецкого бассейна для коксования. Адамова**, Тр. Харьковск. инж.-экон. ин-та, 1956, **7**, 95—102

В обзоре рассмотрена качеств. характеристика углей Донбасса (коксуемость, влажность, выход летучих, зольность, сернистость) и техноэкономич. показатели мокрого и пневматич. способов обогащения, флотации пыли и шлама и обогащения в тяжелой суспензии. У. Андрес

55272. **Исследование разложения угля при постоянных температурах Надзякевич** (Przebieg rozkładu węgla w stałych temperaturach. Nadziakiewicz Julian), Koks, smoła, gaz., 1956, **1**, 87—89 (польск.)

Проведены лабор. опыты сухой перегонки углей различной степени метаморфизма при постоянных т-рах 400, 500 и 600°. Показано, что кол-во выделенных летучих в-в при термич. разложении угля данного

типа зависит от т-ры процесса, но не от его продолжительности (при одинаковой скорости нагревания); продолжительность разложения угля, т. е. время, требуемое для полного выделения летучих в-в, для различных типов угля примерно одинаково и тем меньше, чем выше т-ра; кол-во летучих в-в при одной и той же т-ре перегонки тем больше, чем выше степень метаморфизма угля. Сделаны выводы о возможности определять т-ру процесса, если известно содержание летучих в-в в получаемом полукоксе; можно, зная характеристику топлива и максим. т-ру в печи, определить время полной отгонки летучих в-в или продолжительность пребывания угля в печи для заданной степени его разложения. К. З.

55273. **Методы измерения тепловых параметров шихты коксовых печей. Ш и б я к** (Nowe metody pomiaru współczynników termicznych wsadu węglowego pieców koksowiczych. S z y b i a k R o m a n), Koks, smoła, gaz., 1956, **1**, № 1, 23—27 (польск.)

Отмечая погрешности измерения теплоемкости и теплопроводности угольной шихты коксовых печей по методам Миларда, автор предлагает эти определения производить электрич. калориметрами. Даны схемы этих приборов, методы измерений и расчетов. К. З.

55274. **Промышленные опыты производства и использования железококса. К р а у з е, К р у п с к и й, К о т а с, П о л ё к, П р о ц н е р** (Próby produkcji i stosowania żelazokoksu w skali przemysłowej. K r a u s e W., K r u p s k i S., K o t a s Z., P o l o k S., P r o c n e r T.), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 3, Biul. Inst. chem. przerobki węgla, 9—10 (польск.)

Сообщаются первые результаты промышленных опытов произ-ва железококса и использования его в доменной печи. Опыты велись на 4 батареях коксовых печей, причем в шихту вводилось 10% концентрата норвежской железной руды «фосдален», содержащего 61,33% Fe. На полученном железококсе с содержанием 8% Fe проведена опытная эксплуатация доменной печи производительностью 250 *т* чугуна в сутки. Установлено, что при т-рах стен камер коксовых печей 1170° введение в состав коксовой шихты железной руды не сказалось за время опытов на состоянии кладки камер; в связи с повышением весовой загрузки камер требуется соответствующее увеличение времени коксования. Для обеспечения равномерного хода доменной печи требуется тщательная дозировка руды в составе загружаемой в печь шихты (с точностью $\pm$0,5%). Применением железококса достигается снижение уд. расхода кокса на доменный процесс (при опытах расход снизился на 7%). К. З.

55275. **Производство бытового кокса в Кенсэл Грин (Англия). Р о б е р т с, Р о д и к** (Domestic coke preparation at Kensal Green. R o b e r t s G. F. I., R o d i c k R. S. Publs Instn Gas Engrs, 1956, № 489, 31 pp.); Gas J., 1956, **286**, № 4847, 774—777, discuss. 777—779 (англ.)

Подробное описание произ-ва бытового кокса (К) на коксовом з-де в Кенсэл Грин (Англия), состоящего из 2 секций по 28 вертикальных реторт с общей производительностью 770 *т* в сутки. Приводится ситовой состав К, полученного из различных шихт, и характеристика насыпного веса, зольности и реакционной способности его. Рассматриваются вопросы техники механич. классификации К на грохотах с 600—700 об/мин; мероприятий по предотвращению переизмельчения кокса (применение вертикальных элеваторов, скипового подъема, ленточных конвейеров и т. д.); обогащения угля пред коксованием на пневматич. сепараторе; выхода коксовой мелочи в зависимости от типа коксовых печей и методов транспортировки и хранения К. Дается характеристика К за 1954—1955 гг. по реактивности, содержанию породы, влажности, выходу мелочи. Описывается метод для определения прочности К при его сбрасывании в бункер. У. Андрес

55276. **Новые методы оценки свойств высокотемпературных коксов. М а к о в с к а я** (Neue Wege zur Beurteilung der Beschaffenheit von Hochofenkoks. M a c k o w s k y M. T h.), Glückauf, 1955, **91**, Beiheft, 221—230 (нем.)

Обзор методов оценки свойств высокотемпературного кокса (ВК) и теоретич. представлений о влиянии свойств углей и режима коксования на свойства ВК. Указано на возможность применения физ. методов исследования структуры угля и кокса при подготовке угля для коксования и оценки свойств ВК; отмечено, что ВК в зависимости от степени углефикации коксуемых углей может показывать эффект анизотропии или изотропность. Д. Цикарев

55277. **Данные по микроскопии кокса, полученные различными методами исследования. М а к о в с к а я** (Ergebnisse der Koksmikroskopie mit Hilfe der verschiedensten Untersuchungsmethoden. M a c k o w s k y M. T h.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 19-20, 304—314 (нем.)

Критический обзор результатов микроскопич. методов исследования структуры и свойств коксов из углей различной степени углефикации. Рассмотрены связь прочностных свойств (истираемость, микропрочность и микротвердость) с характером пористости, плотностью и однородностью структуры, а также связь между оптич. свойствами, электропроводностью и реакционной способностью коксов. Д. Цикарев

55278. **Структура и электрическое сопротивление коксов. И н о у э, Т а ц у т а** (Struktur und elektrischer Widerstand von Hochofenkoksen. I n o u y e K a t s u y a, T a t s u t a J.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 23-24, 391—395 (нем.)

В прежних работах установлено, что физ. свойства в структура кокса обусловливаются агломерационным состоянием мельчайших структурных элементов (СЭ) Удельное электрич. сопротивление кокса — есть мера внутреннего соприкасания СЭ. Кокс с высокой механич. прочностью представляет собой относительно гомогенный агломерат СЭ, обладающий хорошей связью между СЭ. Степень соприкасания СЭ определяется прочностью стенок ячейки кокса. Барабанный индекс кокса прямопропорционален удельному сопротивлению гипотетич. модели с кубич. упаковкой из шарообразных СЭ, с пористостью 47,64%. А. Мосин

55279. **Химические продукты коксования (Пути использования в США). З ы к о в Д. Д.,** Кокс и химия, 1956, № 8, 57—58

Анализ состояния произ-ва и потребления коксохимич. продуктов в США. И. Марьясин

55280. **Непрерывная перегонка сырого каменноугольного легкого масла на установке с трубчатыми нагревателями. Я м а м о т о, С и м а м о т о** (管爐加熱による粗輕油の連續蒸溜. 山本 明 正, 島本喜門), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1953, 5, № 11, 11—17 (японск.)

55281. **Изучение компонентов легкого каменноугольного масла. II. О насыщенных углеводородах, содержащихся в бензоле. К и м у р а, Я с у и** (輕油成分の研究. II. ベンゼン中に含有せられる飽和炭化水素について. 木村 作 治 郎, 安 井 博), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 163—165 (японск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1954, 42131. А. Н.

55282. **Химико-технологические вопросы улавливания бензола. М а й х и л л** (Chemical engineering aspects of benzole recovery. M y h i l l A. R.), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 9, 308—310 (англ.)

Подсчитываются ресурсы бензола на коксохимич. и газовых з-дах. Сырой бензол (Б) представляет собой смесь углеводородов, кипящую в интервале 45—200°. Б, полученный при полукоксовании или в вертикальных ретортах с введением пара, содержит значительное кол-во парафиновых и ненасыщ. углеводородов. С возрастанием скорости рециркуляции поглотительного масла увеличивается содержание в Б CS_2 и тиофена. При улавливании Б активированным углем содержание в нем S выше, чем при улавливании поглотительным маслом. В процессе регенерации активированного угля целесообразно сушку его производить подогретым, обезбензоленным газом. Разгонка Б под вакуумом уменьшает расход пара и предотвращает образование масляных эмульсий. Неконденсируемые пары целесообразно возвращать из бензольного отделения и подмешивать в газ. В. Загребельная

55283. **Новая схема переработки нафталинового и фенольного масел.** Куля, Манька, Смигельский, Вненк (Nowy schemat przerobu oleju naftalenowego i karbolowego. Kula J., Manka E., Smigielski A., Wnęk M.), Koks, smola, gaz., 1956, 1, № 33—36 (польск.)

Поскольку нафталин с кислыми, а также основными компонентами фракций каменноугольной смолы образует азеотропные смеси, затрудняющие разгонку смолы, то предложена в нескольких вариантах новая схема переработки фракций, по которой фракции фенольная и нафталиновая смешиваются и подвергаются промывке щелочью, после чего, освобожденные от фенолов, идут на разгонку, с отбором фракций: 1-я до 170°, 2-я 170—210°, 3-я 215—225°, 4-я—остаток; фракция 3 промывается конц. H_2SO_4, водой, Na_2CO_3, р-ром NaOH и идет на дистилляцию и кристаллизацию для получения нафталина. Предложены варианты этой схемы, по которым в переработку подаются одновременно поглотительное масло и фракция от разгонки сырого бензола. Отмечены преимущества таких схем, в частности, возможность увеличения выхода нафталина. К. З.

55284. **Метод экстракции фенолов из каменноугольных смол с помощью селективных растворителей.** Ковальский, Стшевская (Nowa metoda ekstrakcij fenolów ze smoł koksowniczych za pomocą selektywnych rozpuszczalników. Kowalski J., Strzeszewska M.), Prace inst. Min-wa hutn, 1956, № 4, 193—205; Koks, smola, gaz, 1956, 1, № 2; Biul Ist. chem. przeróbki węgla, 5—6 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод экстракции фенолов из высокотемпературных каменноугольных смол с помощью селективных р-рителей, по которому исходное фенольное масло предварительно смешивается с р-рителем (газолином, бензином, когазином), а затем экстрагируется водн. р-ром метанола. Для опытов было взято фенольное масло, содержащее 33 об. % фенола, в качестве р-рителей стабилизированный газолин (уд. в. $d_{20} = 0,675$), бензин ($d_{20} = 0,730$), когазин I ($d_{20} = 0,751$) и когазин II ($d_{20} = 0,768$), в качестве экстрагента водн. р-р метанола с соотношением метанола и воды (в вес.%) 70 : 30; опыты проводились при однократной и многократной экстракции. Изучено влияние на степень экстракции: характера р-рителя и его объемного соотношения к маслу, уд. расхода экстрагента и содержания воды в нем, конц-ии фенола в исходном масле. Параболич. ход полученных кривых позволяет определить оптимальные условия ведения процесса при изучавшихся исходных параметрах. Отмечается возможность распространения разработанного метода на смолы, содержащие кислые компоненты. К. З.

55285. **Растворимость нафталина в каменноугольных маслах.** Пац Б. М., Хлопкова Л. И., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 829—831

Определены эксперим. кривые растворимости нафталина (I) в фенольном, поглотительном и антраценовом маслах (М). Показано, что в интервале т-р 0—60° р-ры I в бензоле, толуоле и в М близки к идеальным, причем растворимость I падает с увеличением мол. веса р-рителей. А. Мосин

55286. **Анализ *м*-, *n*-крезольных смесей из коксовых и полукоксовых смол перед их использованием для получения фенолформальдегидных смол. Контроль с помощью лабораторной насадочной колонки за выделением чистых ароматических оксисоединений из кислых смесей из каменноугольной смолы полукоксования для производства фенолформальдегидных смол.** Егер, Каттвинкель (Beurteilung von *m-p*-Kresol-Gemischen aus Kokerei-oder Schwelteeren vor ihrer Verwendung zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kunstharzen. Überwachung der Gewinnung von reinen, aromatischen Oxyverbindungen aus Steinkohlen-Schwelteer-Rohsäuregemischen für die Fabrikation von Phenol-Formaldehyd-Kunstharzen mit Hilfe von Laboratoriums-Füllkörperkolonnen. Jäger Alfred, Kattwinkel Günter), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 21-22, 371—372, 372—374 (нем.)

С помощью фракционированной разгонки фенолов и метиловых эфиров их, полученных по р-ции с диметилсульфатом, показано, что технич., 40%-ная в отношении *м*-крезола (I), смесь I и *n*-крезола (II) из полукоксовой смолы фактически содержала (в объемн. %): I 40; II 40; 2,6-ксиленола 10 и *о*-этилфенола 4. Аналогичная 50%-ная фракция из коксовой смолы содержала 56% I и 44% II. Далее показано, что технич. дистилляция сырых фенолов значительно облегчается лабор. проверкой процесса. И. Марьясин

55287. **Производство фталевого ангидрида окислением каменноугольных масел.** Басу (Production of phthalic anhydride from coal-tar oils. Basu A. N.), Chem. Age India, 1956, 7, № 1, 41—44 (англ.)

Приведены результаты лабор. исследований в Топливном ин-те в Джелгоре (Индия) по окислению воздухом во фталевый ангидрид (I) нафталиновой и антраценовой фракций каменноугольной смолы, предварительно освобожденных от смоляных к-т и оснований. Опыты проводили в стеклянном реакторе 53 *см* высотою и диам. 3,8 *см* при 430—450°, в кипящем слое катализатора (10% V_2O_5, 20—30% K_2SO_4, 70—60% SiO_2). Скорость подачи воздуха в карбюратор с т-рой 150—200° 15 *л/час*, в реактор 230 *л/час*, скорость подачи сырья 0,4—0,2 *г/см²* сечения реактора в 1 час. Активность катализатора была удовлетворительной даже после 20 час. Окислению подвергали нейтр. фракции с т. кип. 230—270° и 270—360°, а также сырые нафталин и антрацен. Выход I 47—48,4% для нафталиновых фракций и 23,2—31,2% для антраценовых. Проектируется опытная установка на 90 *кг* в сутки. Н. Дабагов

55288. **О видах смолисто-асфальтовых осадков, выделяющихся из коксового газа.** Зебаум (Über das Auftreten von teerasphaltartigen und harzartigen Abscheidungen aus Koksofengas. Seebaum Hermann), Gesamm. Ber. Betrieb und Forsch. Ruhrgas A. G. 1955, Berichtsheft 5, 13—17 (нем.)

Рассмотрены три формы осадков, выделяющихся из очищ. и полуочищ. коксового газа (КГ): асфальтообразные из смоляного тумана, смолистые, образующиеся из непредельных под действием O_2 и H_2S, и диеновые смолы, образующиеся из диенов под действием NO и O_2. Последние не играют значительной роли. Асфальтообразные выделяются на первой ступени сжатия, смолистые — на второй. Наибольшее осмоление в тех процессах, где бензол и остаточная S выделяются на

стороне высокого давления. Газ практически не содержит смол, если ведется сатураторная очистка от NH_3 и обычная очистка от S. Методы борьбы с осмолением: эффективное охлаждение, установка фильтров либо из контактной массы для очистки от H_2S, либо из торфа, перенос отмывки бензола на низкую сторону (это снижает смолообразование на 50—70%), установка электрофильтра перед компрессором. Смолообразующие в-ва удаляют сернокислотной промывкой, очисткой от S. В заключение указано на необходимость тщательного контроля и изучения процесса очистки КГ. А. Мосин

55289. **Получение малосернистого полукокса в шахтной печи системы Лурги. Рыхлый** (Otrzymywanie półkoksu o niskiej zawartości siarki w piecu szybowym systemu Lurgi. Rychly J.), Koks, smoła, gaz, 1956, 1, № 3, Biul. Inst. chem. przeróbki węgla, 10—11 (польск.)

Проведены лабор. и заводские опыты в шахтной печи системы Лурги по получению малосернистого (~0,5% S) и малофосфористого (0,1% P) полукокса для обработки цинковых и никелевых руд. Исходный каменный уголь содержал 0,594—0,625% S (на сухое в-во). Разработаны технологич. условия процесса полукоксования (сокращение расхода газа на охлаждение полукокса, добавление к этому газу водяного пара, повышение до 200—250° т-ры газа, поступающего на подсушку угля и др.), при которых содержание S в полукоксе может быть снижено до 75—80% содержания ее в исходном угле. Для снижения содержания необходимо подбирать для полукоксования малофосфористый уголь. К. З.

55290. **Исследование интенсивности термического разложения горючих сланцев. Калюжный В. В.** В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 59—70

Изучалась интенсивность термич. разложения горючих сланцев (эстонского, савельевского, озинского) в условиях быстрого их нагрева в падающем слое, в атмосфере нагретого до высокой т-ры теплоносителя (азота), с последующим выдерживанием сланца при заданной т-ре. Установлено, что процесс разложения сланца при т-рах 350—550° можно разбить на две стадии: 1) с начала процесса до 0,1 сек. и 2) до завершения процесса, причем скорость выделения летучих в I стадии в 50—100 раз выше скорости во II стадии. Получены показатели, дающие общую характеристику процесса. Сообщается о результатах полукоксования кукерсита размером 0,5—2,0 *мм* на эксперим. установке производительностью 100*кг/час*; процесс проводился с предварительным нагревом сланца в реторте в потоке перегретого пара до т-ры 475°; время нагрева 0,5—0,9 сек.; время полукоксования в камере 40—50 мин. Данные по выделению летучих в-в в реторте близки к лабор.; ретортный газ состоял в основном из CO_2 и CO, причем в его тепло переходило менее 1,3% потенциального тепла сланца. Н. Кельцев

55291. **Опыт переработки сланца пониженного качества в камерных печах. Митюрев А. К., Синельников А. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 120—132

В настоящее время на шахтах Эстонской ССР добывается сланец слоев от А до Е включительно, а сланец слоя F, составляющий ~35% всех запасов эстонского месторождения, остается в недрах в связи с трудностями его добычи. В связи с переходом к отрытым способам разработки имеется возможность использования сланца слоя F пониженного качества с теплотворностью ~2600*ккал/кг*. В камерных печах трех блоков в течение 204 час. проводилась опытная переработка указанного сорта сланца в кол-ве 19835 *т* с содержанием органич. в-ва 26,12, золы 45,61 и влаги 7,53%. Полученный газ имел высшую теплотворность 4000 *ккал/м³*. Даны характеристика исходного сланца и режим печей. Получены выхода на сухой сланец: газа 327 *м³/т*; смолы 4,29%, газового бензина 1,99%. Указаны расход отопительного газа, состав смолы, газа, газобензина и даны основные показатели процесса. Н. Лапидес

55292. **Опытно-промышленная установка для термической переработки сланцевой мелочи с твердым теплоносителем. Кунаков Н. Е., Эпштейн С. Л., Тягунов Б. И., Кивит А. А.,** Газ. пром-сть, 1956, № 9, 8—12

Приводится описание технологич. схемы и результаты, полученные на опытно-промышленной установке по термич. переработке сланцевой мелочи с твердым теплоносителем. Выход газа с теплотворностью 10 000—12 000 *ккал/нм³* колеблется от 26 до 46 *нм³* на 1 *т* сухого сланца, общий выход жидких продуктов 17,8—20,5%. Выход отдельных фракций жидких продуктов: легкое масло 15,4—31,2; тяжелое масло 49,7—76,1; масло в фусах 8,5—26,7%. Дается характеристика всех получаемых продуктов. Нерешенным вопросом в работе установки остается очистка паро-газовой смеси от пыли. На основе проведенной работы намечена постройка установки большей производительности (500 *т* сланцевой мелочи в сутки). Б. Энглин

55293. **О происхождении фенолов в смоле термической переработки горючего сланца. Раудсепп Х. Т.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 120—132

Дан критич. обзор предложенных гипотез происхождения фенолов в сланцевых смолах. Предложена на основании эксперим. данных исследования хим. строения керогена горючих сланцев модель структуры керогена сланца-кукерсита, содержащего в среднем одно ароматич. ядро на 13—17 атомов С и состоящего из элементарных частиц, соединенных между собой кислородными связями. Показано, что при термич. разложении керогена кукерсита должны образоваться одно- и двухатомные фенолы, оксикумароны и оксикумараны, эфиры двухатомных фенолов, инданолы, нафтолы, то есть в-ва, действительно обнаруженные в сланцевой смоле. При этом образование фенолов происходит уже в результате первичных р-ций разложения структурных группировок фенольно-эфирного характера, имеющихся в керогене. Н. Гаврилов

55294. **Исследование кинетики процессов газификации и горения. Викке, Хедден, Росберг** (Beiträge der reaktionskinetischen Forschung zur Technik der Vergasung und Verbrennung. Wicke E., Hedden K., Roßberg M.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1956, 8, № 6, 264—269 (нем.)

Устанавливаются три характеристические т-рные области для гетерогенных р-ций взаимодействия газов с пористой угольной поверхностью; приводятся ф-лы для определения скорости процесса газификации (Г). Аналитически определяется зависимость между ситовым составом, пористостью угля и реагирующей поверхностью. Существенное воздействие на процессы горения и Г может быть оказано при помощи химич. средств. Велика роль предварительного окисления (ПО) спекающихся углей перед Г, которое может быть осуществлено непосредственно в шнеке, подающем топливо в генератор. Специально для Г под давлением в ФРГ разработан способ ПО под давл. 20—30 *атм* при 200° (парц. давление O_2 — 1 *ати*). Показано, что O_2 диффундирует лишь на небольшую глубину, преимущественно связывая Н. При этом повышается механич. прочность угольных частиц. Дожигание CO в CO_2 может быть уменьшено при помощи ряда ингибиторов: Cl_2, CCl_4, PCl_3, $POCl_3$ В. Загребельная

55295. **Усовершенствования в практике эксплуатации газовых заводов с горизонтальными ретортами.**

Бенсон (Three variations in horizontal works practice. Benson R. A.), Gas Vorld, 1956, **143**, № 3729, 322—324 (англ.)

55296. **Достижения в производстве бытового газа.** Дайд (New developments in the production of town gas. Dyde J. H.), Gas World, 1956, **143**, № 3734, 580—585 (англ.)

Краткие сведения по рационализации процесса на английских газовых з-дах различного типа с 1946 по 1954 гг. С. Гордон

55297. **Снижение расхода топлива для обогрева ретортных газовых печей.** Майхилл (Fuel reduction methods for retort heating. Myhill A. R.), Gas Times, 1956, 88, № 883, 278—279 (англ.)

Приводится процентное распределение потенциального тепла генераторного газа при обогреве горизонтальных и непрерывнодействующих вертикальных ретортных газовых печей. Рассмотрены способы снижения расхода этого газа: улучшение состава генераторного газа, снижение потерь тепла с золой топлива, улучшение условий сжигания газа в обогревательных простенках реторт, освобождение внутренних поверхностей реторт от отложений. В. Кельцев

55298. **О методе хлорирования украинского бурого угля в водной среде.** Шенбор М. И., Кретов А. Е., Савин М. И., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 161—166

Украинский бурый уголь (БУ) с содержанием битумов 12,2% измельчали до размера 40 меш., суспендировали в 7-кратном по весу кол-ве воды и при т-ре 98° пропускали хлор со скоростью 0,5 *см³/мин.* на 1 *г* угля в течение 50 час. Продукты — смолообразные в-ва с т. пл. 110—130°, растворимы в органич. р-рителях. Кол-во Cl в них определялось прокаливанием с CaO при 550°. Показано, что при действии Cl на БУ происходило разрушение первоначальной структуры угольного в-ва, отщепление H в виде HCl и увеличение отношения O/C. А. Мосин

55299. **Производство искусственных углей.** Брейденфельд (Die Herstellung von Kunstkohlen. Breidenfeld Josef), Elektrotechn. Z., 1957, B 9, № 2, 47—49 (нем.)

Для произ-ва искусств. углей применяют натуральный и искусств. графит, ретортный графит, каменноугольный и нефтяной коксы, сажу, медный порошок и другое сырье. После измельчения полученный порошок тщательно перемешивается со связующим (каменноугольная смола, пек, желатин, природные или искусств. смолы) и вспомогательными в-вами, напр. р-рителями, парафином и в некоторых случаях также с солями. Компоненты прессуются и спекаются при т-ре 700—1600° в зависимости от состава углей. Процесс спекания производится без доступа воздуха и продолжается 10—20 дней. При электрографитировании применяют непрямой обогрев. Полученные угли обрабатываются механически. А. В.

55300. **Мокрая сероочистка в Англии.** Дёргес (Nasse Gasentschwefelung in England. Doerges Alexander), Gas-und Wasserfach, 1956, **97**, № 21, 893—896 (нем.)

Описана схема установки по мокрой сероочистке коксового газа в Корби (Англия) по методу Коллин. По этому методу H_2S улавливается в скрубберах циркулирующей аммиачной водой, которая затем поступает на выпарную колонну и после отгонки H_2S возвращается в цикл; отгоняемый H_2S направляется на сжигание и произ-во серной к-ты. Производительность установки 750 000 *нм³* в сутки; расход аммиачной воды 1,3 —1,6 *м³* на 1000 *м³* газа. Содержание H_2S во входящем газе 12—по 15 *г/м³*, в выходящем 2,8—4,6 *г/м³*. Приведены данные по дальнейшему усовершенствованию процесса. Н. Кельце

55301. **Электростатическая очистка коксового газа.** Баум, Штемпфле (Die elektrostatische Gasreinigung der Gaskokerei Stuttgart — Gaisburg. Baum Wilhelm, Stempfle Anne), Gas- und Wasserfach. 1955, 96, № 15, 494—498 (нем.)

Описаны устройство и работа электрофильтра для очистки коксового газа на коксогазовом з-де в Штутгарт-Гайсбурге. Исследованиями содержания фенолов, нафталина, антрацена, бензола, H_2S, NO и HCN в газе на входе и выходе электрофильтра определена степень очистки газа от этих соединений, улавливаемых в виде смолы и конденсата. Показаны преимущества электрофильтра перед другими аппаратами для очистки газа, заключающиеся в достижении высокой степени очистки при малой затрате электроэнергии. Н. Лапидес

55302. **Аммиачная очистка от H_2S.** Байерлейн (Praktische Erfahrungen aus ammoniakalischen Schwefelwasserstoffwäschen. Bayerlein Karl), Gas, Wasser, Wärme, 1954, 8, № 3, 53—61 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1955, 2763.

55303. **Изучение процессов и скоростей реакций при регенерации промывных щелоков в металлотионатном способе очистки коксового газа от аммиака и сероводорода. Метод с применением сернокислого марганца.** Террес, Бушер, Матров (Zur Kenntnis der Vorgänge und der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Regeneration der Waschlaugen der Metallthionatverfahren zur Ammoniak-und Schwefelwasserstoff-Reinigung von Steinkohlengas. Über ein Mangansulfat-Verfahren. Terres Ernst, Buscher Hanna, Matroff Georg), Brennstoff-Chemie, 1954, 35, № 7/8, 113—120; № 9/10, 144–151 (нем.)

Начало см. РЖХим, 1956, 30072.

55304. **Использование буроугольного полукокса как топлива для автобусов и грузовых автомашин.** Ратнам, Раманатхан, Вирарагхаван (Utilization of South Arcot lignite char as fuel for buses and lorries. Ratnam C. V. S., Ramanathan V. S., Veeraraghavan S.), J. Scient. and Indusrt. Res., 1955, (B — C) 14, № 11, A604—A606 (англ.)

55305. **Различные методы определения коксующих свойств углей. Часть 2.** Дювель (Various test methods for the determination of coking properties of coal — Part 2. Düwel G.), Gas. World, 1956, **143**, № 3725 16, 18, 19 (англ.)

Продолжено описание методов определения коксующей способности углей по температурным кривым карбонизации и изменения пластич. свойств угля, полученным в аппарате Фоксуэлла. Обильное газовыделение вблизи пластич. зоны указывает на образование губчатого кокса. Этой цели служит и пластограф Брабендера. Реакционную способность кокса определяют по методу Кепперса из отношения $CO_2:CO$ в газовой смеси, полученной при пропускании CO_2 над измельченным до 0,5—1,0 *мм* коксом в кварцевой трубке при 950°. Т-ру воспламенения кокса определяют по методу Бунте по резкому подъему т-ры при нагревании образца в токе O_2. Для определения точки плавления золы применяют микроскоп Лейтца, который позволяет наблюдать поведение золы во время нагревания, а также регистрировать с помощью фотокамеры присутствие отдельных фаз. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 69369.

Е. Мильвицкая

55306. **Влияние смачивающей жидкости на результаты определения удельного веса углей.** Бизунов (Вплив змочуючої рідини на питому вагу. Бізунов І. П.). Наук зап. Мелітопольськ держ. пед. ин-т, 1956, 3, 169—174 (укр.; рез. русск.)

На материалах типа угля с развитой активой поверх-

ностью при определении их уд. веса сказывается влияние свойств жидкости, в которую они погружаются. Приводятся данные, характеризующие значительные отклонения в уд. весе одного и того же угля, погруженного в воду, пропиловый спирт, хлороформ, бензол, ацетон, эфир, пентан и другие жидкости. Отмечается, что воздушно-сухие угли дают более высокие значения уд. веса, чем абсолютно сухие. У. Андрес

55307 К. **Изучение движения газов в коксовых печах методом подобия. Ханин И. М.,** Харьков, Металлургиздат, 1957, 203 стр., илл., 7 р. 50 к.

55308 К. **Защита и эксплуатация газовых сетей. Алиев К. А., Трифель М. С.** Баку, Азнефтеиздат, 1956, 494 стр., илл., 17 р. 10 к.

55309 С. **Каменноугольный кокс. Сортамент** (Koks z węgla kamiennego Rodzaje). Польск. стандарт, PN-55, C-02050 (польск.)

55310 С. **Складирование кокса.** (Składowanie koksu). Польск. стандарт, PN-55, C-07950 (польск.)

55311 П. **Способ обезвоживания угля** (Process of dewatering coal) [Atlas Powder Co.]. Англ. пат. 738061, 5.10.55

Сырой уголь обезвоживается путем вытеснения воды другой жидкостью. С этой целью уголь обрызгивают смесью минер. масла и поверхностноактивного в-ва (ПВ). В качестве ПВ применяют соли низкомолекулярных алкиламинов алкиларилсульфоновых к-т, неполный сложный эфир многоатомного спирта, имеющего от 3 до 6 атомов С в цепи, и оксимонокарбоновой к-ты с числом атомов С не менее 12, полиоксиэтиленовый эфир вышеназванного неполного сложного эфира или сложный эфир полиоксиэтиленового эфира многоатомного спирта с числом атомов С от 3 до 6 и оксимонокарбоновой к-ты, имеющей больше 12 атомов С в цепи. Кол-во ПВ в масле 0,1—1 вес %. Н. Лапидес

55312 П. **Метод обработки угля** (Procédé de traitement du charbon) [Coal Industry (Patents.) Ltd]. Франц. пат. 1081661, 22.12.54 [Chaleur et ind., 1955, 36, № 364, dl 59 (франц.)]

Предложен метод улучшения способности к спеканию и агломерации угольных смесей. Сырой уголь или уголь, подвергнутый предварительному окислению нагреванием на воздухе, смешивают со спекающимся углем, взятым в таком кол-ве, чтобы показатель спекания смеси лежал в пределах 0—7, предпочтительно >5. Метод рекомендован для приготовления угольных смесей при брикетировании. Н. Богданов

55313 П. **Производство металлургического кокса с добавкой графита. Смит** (Graphite containing metallurgical coke and process for its manufacture. Smith Andrew) [Smith-Byrne Co., Inc.]. Пат. США 2732333, 24.01.56

Литейный кокс для вагранок, применение которого ускоряет плавку и уменьшает расход кокса и других материалов, предложено получать смешением природного аморфного графита (4—20 вес. %) и коксующегося угля и коксованием этой смеси в ульевых печах в течение 72—96 час. при т-ре $> 1320°$. Применяется измельченный уголь, проходящий через сито с размерами ячеек в 10 *мм*; смешение угля и графита должно обеспечить получение гомогенной массы; рекомендуется применение графита типа мексиканского. Кокс, полученный с добавкой 4% графита, содержит (в %): С 89,24; золы 10,32; летучих 0,44 и серы 0,59. Такой кокс содержит $\sim 7\%$ графита; его истинный уд. в. 1,968; кажущийся — 0,8336; пористость 57,64%. В. Кельцев

55314 П. **Способ получения технически чистого бензола. Риндторф** (Verfahren zur Gewinnung von technisch reinem Benzol. Rindtorff Ermbrecht) [Bergwerks. Ges. Hibernia AG. Stickstoffwerk]. Пат. ФРГ 886898, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 22, 5179 (нем.)]

Для получения C_6H_6 (I) газы, в основном состоящие из C_3H_8 (II) и C_4H_{10} (III), пропускают при т-ре $> 600°$, но $< 970°$ через кокс, не содержащий летучих сернистых соединений и не вошедший еще в соприкосновение с воздухом, полученный при коксовании угля с добавками, способствующими расщеплению II или III в C_2H_4 (IV) и превращению IV в I. Такими катализаторами являются: активированная щелочью Cu для расщепления и соединения 3-й и 4-й группы периодической системы, напр. Al_2O_3, для превращения IV в I. После отделения I из остаточного газа удаляют H_2 (диффузией через Pt, Pd, Fe или Ni), а остаток, содержащий непрореагировавшие II и III, вновь пропускают через катализатор. Пример: кокс, полученный из угля, содержащего 4% CuO, 0,05% $NaNO_3$ и 3% Al_2O_3, дает 45 *г* I на 100 *л* III, по сравнению с 14 *г* на 100 *л* при использовании обычного кокса и пропускании 100 *л/час* технич. III при 850° над 380 *г* кокса. Б. Энглин

55315 П. **Выделение с помощью полигликолей углеводородов, соединений фенольного характера и других продуктов из каменноугольных масел. Гедж, Ветштейн** (Procédé d'utilisation des polyalcools pour la séparation des hydrocarbures, des produits phénoliques et autres constituants des huiles pouvant les contenir, et en particulier des huiles de goudron de houille. Guedj Désiré, Wettstein Robert) [Gaz de France, Service National]. Франц. пат. 1026017, 22.04.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 75555 (нем.)]

Способ выделения углеводородов и соединений фенольного характера из масляных смесей, напр. масел каменноугольной смолы, с помощью этиленгликоля или других полигликолей. При перегонке углеводороды отгоняются в виде головной фракции без примеси фенолов и легко отделяются от гликоля. Аналогично из нафталинового масла получают нафталин, не содержащий фенола. Н. Щеголев

55316 П. **Отделение хинальдина от других оснований** (Separation of quinaldine from other bases) [Midland Tar Distillers, Ltd]. Англ. пат. 736589, 14.09.55

Способ выделения хинальдина (I) из концентрата, полученного путем фракционирования азотистых оснований каменноугольного дегтя и содержащего, кроме I, другие гетероциклич. азотистые основания со схожими точками кипения (отличающимися на 5°), включает добавление к смеси мочевины (II) или тиомочевины (III), выделение осадка, содержащего комплекс I + II или I + III и расщепление его. Комплекс состоит из 2 молекул I и молекулы II, но применяют избыток II. Комплекс образуется в водн. р-ре II в присутствии р-рителя (толуола или другого ароматич. углеводорода), инертного к I и II. Смесь нагревают до 80° и затем охлаждают до выпадения осадка. Вместо ароматич. р-рителя, можно применять этанол или берут водн. р-р II очень слабой конц-ии. Комплекс отделяют фильтрованием и расщепляют, нагревая с водой и с р-рителем для I. Для очистки I от следов изохинолина комплекс перекристаллизовывают из спирта. У. Андрес

55317 П. **Производство синтез-газа. Мозес, Тейер** (Preparation of synthesis gases. Moses Douglas V., Thayer Victor R.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2697696, 21.12.54

Описывается процесс произ-ва синтез-газа путем смешения водяного газа, получаемого при газификации с применением, вместо воздушного дутья, воздуха, обогащенного кислородом (более 90% O_2), с водяным газом, получаемым во время второй половины фазы

парового дутья, когда получается газ с миним. содержанием N_2. Полученная смесь газов, содержащая $< 15\%$ CO_2, подвергается сероочистке в скруббере окисленным щел. р-ром металла группы олова. Содержание серы в очищ. газе $\leqslant 114$ *мг/м*^{3}. Н. Лапидес

55318 П. Процесс и аппаратура для производства газа, богатого водородом. Хауг (Process and apparatus for manufacturing gas rich in hydrogen. Haug John S.) [The United Gas Improvement Co.]. Пат. США 2720450, 11.10.55

Дано описание циклич. процесса для произ-ва газа, богатого H_2 и CO. Процесс включает ряд ступеней, выполняемых в следующей последовательности: топливо сжигается в камере сгорания, полученные горячие продукты сгорания делятся на два параллельных потока, каждый из которых проходит первую зону аккумуляции тепла термостойким материалом, зону каталитич. реформинга и вторую зону аккумуляции тепла термостойким материалом, после чего движение продуктов сгорания прерывается и по тому же пути в обратном направлении пропускают углеводородный газ и водяной пар, минуя камеру сгорания. При этом образуется газ, богатый H_2 и CO, который отводят. На следующей ступени углеводородный газ и пар пропускают в направлении, противоположном вышеописанному, но с сохранением той же последовательности отдельных операций. З. Векслер

55319 П. Способ и газогенератор для газификации измельченного кокса. Шнейдер (Verfahren und Gaserzeuger zum Vergasen von pulverförmigem oder feinkörnigem Koks. Schneider Simon). Пат. ФРГ 937370, 5.01.56

Предложен способ газификации пылевидного или мелкозернистого кокса, характеризующийся тем, что подвод воздуха и водяного пара осуществляется внутрь непрерывно меняющихся зон слоя кокса, так что раскаленные частицы покидают окислительную зону, переносятся с потоком образовавшегося CO_2 в верхнюю зону восстановления и затем снова падают в окислительную зону. С целью предотвращения шлакования, а также разложения (при применении кокса, содержащего Fe и S) образующихся сульфидов металлов поддерживается т-ра 800°. Газогенератор имеет у дна нагревательного пространства полые вращающиеся лопасти, через которые вводятся воздух и пар в направлении, противоположном вращению; лопасти в сечении могут иметь форму треугольника, так что они образуют как бы плоские клинья, скользящие по опорной плите в слое раскаленной массы топлива. Даны схемы.
В. Кельцев

55320 П. Аппарат для получения карбюрированного газа. Брейк (Apparatus for generating gas. Brake Leslie H.) Канад. пат. 515354, 9.08.55

Патентуется карбюратор (К) переносного типа. К снабжен баком для жидкого топлива (ЖТ) со съемной верхней частью, в котором имеется подающая ЖТ труба, и на определенном расстоянии от дна — камера с дырчатым дном, в которой находится соединенный с вентилем и питающей трубкой регулирующий поплавок, поддерживающий постоянный уровень ЖТ в камере и баке. К баку подведена труба для подачи воздуха с дырчатым воздухораспределительным устройством, погруженным в ЖТ так, чтобы воздух направлялся сначала вниз, потом вверх и при проходе через слой ЖТ обогащался его парами, а затем выходил между стенками камеры и бака к выходной трубе. Для регулирования степени обогащения воздуха парами ЖТ воздушная труба и труба для подачи горючего соединены байпассом с вентилем; для удлинения пути воздуха в слое ЖТ в баке помещена насадка, а с целью выравнивания т-р во всех частях К стенки его гофрированы. М. Робин

55321 П. Непрерывный процесс получения чистой окиси углерода из кокса и кислорода. Каннингем, Берджер, Ринкхофф (Continuous production of pure carbon monoxide from coke and oxygen. Cunningham Frederick C., Berger John H., Rinchoff John B.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2737448, 6.03.56

Непрерывный циклич. процесс произ-ва несодержащей азота CO состоит во взаимодействии чистого O_2 и углеродсодержащего топлива с получением CO и тепла, причем кол-во выделяющегося тепла снижается разбавлением O_2 углекислотой, за счет чего образуется дополнительное кол-во CO. Полученная CO реагирует с ограниченным кол-вом O_2 в следующей стадии процесса с образованием смеси $CO + CO_2$ и дополнительного кол-ва тепла. Выделяющееся в этой стадии тепло используется для получения энергии, необходимой для сжатия указанной смеси. Из смеси отделяют CO_2 отмывкой под давлением и возвращают ее в первый цикл процесса; в остатке после выделения CO_2 находится чистая CO. В качестве исходного сырья используют кокс, уголь. Процесс может быть осуществлен в псевдоожиженном слое. Рекомендуется поддерживать в первой зоне процесса т-ру ~ 1100 и $\sim 1000°$ в фазе частичного сжигания CO. С. Гордон

55322 П. Метод и аппаратура для коксования угля (Method and apparatus for the carbonization or degasification of coal) [Steinkohlen-Electrizitat A.-G.]. Англ. пат. 737350, 21.09.55

Установка для получения газа и пара из мелкого угля, в которой последний коксуется, проходя пневматически через трубы, расположенные в камере сжигания (КС), обогреваемой за счет горения части угля и получаемого полукокса. Рядом с КС расположен паровой котел, причем часть труб котла находится в стенке КС, и дымовые газы из КС смешиваются с таковыми обогрева котла. Котел обогревается за счет горения угля и полукокса. Полукокс собирается в сепараторе и ссыпается в бункер, откуда идет на питание КС и котла. Газ идет потребителю. В качестве газаносителя используется пар или газ коксования, в который может добавляться O_2. Непрококсованный уголь может дококсовываться при контакте с высоконагретым теплопроводящим материалом. Пат. предусматривает возможность обеспечения КС и котла только получаемым коксом и прохождение коксуемого угля в противотоке по отношению к дымовым газам. Н. Лапидес

55323 П. Удаление ацетиленовых соединений из газа (Removal of acetylene components from gas) [Koppers Co. Inc.]. Австрал. пат. 167181, 22.03.56

Предложен способ удаления ацетиленовых соединений (АС) из газового потока, заключающийся в контактировании исходного газа с летучим р-рителем (ЛР) под давлением с образованием обогащенного АС экстракта и отходящего газа, содержащего остаточные компоненты. Давление отходящего газа снижается, что приводит к его охлаждению и конденсации остаточного ЛР в нем; экстракт нагревается для отгонки богатого АС потока, который затем пропускается через адсорбент для сорбции ЛР. Часть исходного газа, перед введением его в экстрактор, пропускается через адсорбент для десорбции ЛР. Сжиженный ЛР возвращают на экстракцию АС. В. Кельцев

55324 П. Подготовка и сжигание торфа и аналогичных топлив (System of preparation and combustion of peat and similar fuels) [Brown & Co., Ltd, J. and Bucher J. B.]. Англ. пат. 704662, 24.02.54

Предложен способ нагрева и сушки торфа или другого топлива перед его сжиганием. Кусковое топливо, проходя по транспортеру, нагревается дымовыми газами, которые по выходе из топки сначала проходят

теплообменник для подогрева воздуха для сжигания; из транспортера топливо поступает в дробилку и затем в топку. Горячий воздух из воздухонагревателя подается в дробилку, где одновременно с дроблением происходит и сушка топлива. Дана схема установки.
В. Кельцев

См. также: Анализ углей: определение перекисных групп 54746. Кинетика конверсии метана с водяным паром 54002. Структура коксов и углей 53734. Сточные воды газового з-да 55243

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

55325. **Рост потребления нефтепродуктов в 1957 г. Уиллетс** (Oil use to increase further in 1957. Willets Herbert), World Oil, 1956, 143, № 6, 77—79 (англ.)

55326. **Обследование состояния нефтяной промышленности в Европе. Сиоя** (歐洲に於ける石油工業の雜感．鹽谷二郎)，コールタール，Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 11, 5—8 (японск.)

55327. **Получение химических продуктов из нефти. Беннистер** (Making chemicals from petroleum. Bennister H. L.), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 2, 54—62 (англ.)

Обзор состояния нефтехим. пром-сти США в 1955 г. Приведены данные по произ-ву ароматич. и алифатич. углеводородов за 1951—1955 гг. и кратко описаны основные процессы.
Э. Левина

55328. **Взаимозаменяемость высококалорийных нефтяных газов и природных газов. Сирайт, Линден, Никол, Петтиджон** (Interchangeability of high-btu oil gases and natural gases. Searight E. F. Linden H. R., Nicol D. L, Pettyjohn E. S. Inst. Gas Technol. Res. Bull., 1956, № 24, 59 pp., ill.) (англ.)

С целью удовлетворения сезонных потребностей в бытовом газе, а также для использования высококалорийных газов нефтепереработки (ГН), рассмотрена проблема использования ГН для бытовых целей. ГН, имеющие теплотворность 8000—15000 *ккал/м*³, нельзя непосредственно использовать для бытовых целей ввиду высокой т-ры пламени и неполноты сгорания. Калорийность ГН можно частично снизить путем тщательной регулировки и контроля процессов нефтепереработки. Присутствие в ГН ароматики (от 1,5 до 5%) дает коптящее пламя, поэтому предлагается абсорбировать ароматику из ГН маслом, пропуская их через скруббер. Приводятся результаты экспериментов по разбавлению ГН инертными газами, содержащими 20% CO_2 и 80% N_2. Получаемый газ сжигался на 5 горелках нормальной плиты, а также в горелках спец. назначения (холодильники и т. д.). Полнота сгорания газа определялась по содержанию CO в газах сгорания.
Н. Лапидес

55329. **Деэмульгация природных углеводородов на основе избирательного смачивания гидрофильных тел. Ермоленко Н. Ф., Новикова Е. Н.,** Уч. зап. Белорус. ун-та, 1956, вып. 29, 189—196

Исследована эффективность разрушения нефтяных эмульсий при помощи гидрофильных адсорбентов — глины, измельченного кирпича и стекла. По эффективности деэмульгирующего действия гидрофильные порошки не уступают деэмульгатору НЧК. С увеличением времени контакта и поверхности соприкосновения нефтяной эмульсии с гидрофильными порошкообразными телами повышается степень разрушения нефтяной эмульсии, достигая в отдельных случаях 100%.
А. Виппер

55330. **О химико-физических свойствах нефтей венского месторождения. Мутенталлер, Эдельман** (Über die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Erdöle des Wiener Beckens. Muthenthaller H., Edelmann A.), Erdoel-Z. Bohr-und Fördertechn. 1956, 72, № 12, 555—562 (нем.)

Венское месторождение является крупнейшим в Австрии. Продуктивные горизонты расположены на глубине 900—2400 *м*, дают нефти смешанного (в некоторых горизонтах с преобладанием нафтеновых углеводородов) и парафинового оснований. Все нефти малосернистые. Низкокипящие фракции, богаты циклич. углеводородами, содержание которых снижается с утяжелением фракционного состава. Приведена подробная характеристика нефтей по отдельным промыслам и горизонтам.
Э. Левина

55331. **Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной промышленности. Симадзу** (赤外分光分析と石油工業．島津彰夫)，油化學，Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 6, 337—346 (японск.)

Обзор. Библ. 82 назв.

55332. **Расширение нефтеперерабатывающего завода.**— (The growth of a refinery. Pernis, the plant built on polders.—), Petroleum, 1957, 20, № 1, 11—12, 25 (англ.)

Описана реконструкция и расширение одного из старых з-дов в Пернис (Голландия), являющегося в настоящее время одним из самых больших з-дов в Европе, перерабатывающего >12 млн. т. в год нефти и выпускающего > 500 разнообразных нефтепродуктов. В состав з-да входит ~ 55 различных установок.
Ю. Коган

55333. **Завершение строительства трех новых нефтеперерабатывающих заводов в Латинской Америке.**— (Three new refineries are nearing completion and construction of two more will be begun this fall, all contributing to a continued growth in refining operation in Latin America.—), World Petrol., 1956, 27, № 8, 88, 92, 94, 96, 98 (англ.)

Продукция, мощности, расширение и строительство нефтеперерабатывающих и нефтехимических з-дов.
А. Равикович

55334. **Лабораторное исследование изменений упругости паров и удельного веса бензина в процессе его испарения при хранении и транспорте. Константинов Н. Н., Тихова А. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1956, вып. 5, 3—15

При помощи разработанного авторами прибора исследованы изменения упругости паров ряда образцов бензина по мере его испарения. Установлена зависимость величины потерь веса σ от упругости пара, выражающаяся ф-лой $p=p_0\, e^{-K\sigma}$. Для приближенного расчета константы *K* выведена ф-ла, связывающая т-ры 20%-ной точки выкипания различных бензинов и начала их перегонки: $K \approx 55{,}5\ (t_{20} - t_{нк})/T$. Испарением автомобильного и авиационного (Б-70) бензинов в естественных условиях в открытом полном или наполовину заполненном бюксе с последующим взвешиванием их через определенные сроки и замером удельного веса (γ) пикнометром, устанавливалась зависимость γ от σ.
Б. Энглин

55335. **Экспериментальное и теоретическое исследование потерь от испарения нефти и нефтепродуктов при их хранении в резервуарах, сливе и наливе. Константинов Н. Н.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1956, вып. 5, 16—85

Предложены приближенные ф-лы для расчета изменений т-ры газового пространства резервуаров, максим. суточной т-ры поверхностного слоя; колебаний парц. давления паров нефтепродукта или нефти в газовом пространстве при неподвижном хранении их в резервуарах, учитывающие в отличие от существующих методов изменение фракционного состава поверхностного слоя, а также упругость паров конденсата, образующегося при понижении т-ры газового пространства в ночное время; насыщения газового пространства при выкачке нефтепродукта из емкости; потерь от обратного выхода после частичной выкачки нефти или нефтепродукта из резервуара; насыщения газового пространства при наполнении емкостей; потерь при наполнении емкостей. Дан расчет газоуравнительных систем. Предлагаемые ф-лы расчета температурного режима удовлетворительно подтверждаются опытными данными. Приведены данные эксперим. исследований насыщения газового пространства при наполнении и опорожнении емкостей и при обратном выдохе, позволяющие установить приближенные средние значения коэф. испарения при различных видах операций с бензином. Сделан ряд практич. предложений по расчету действительной величины потерь от испарения в зависимости от условий проведения нефтескладских операций, а также по методам борьбы с потерями при хранении нефтепродуктов в резервуарах и при наполнении и опорожнении резервуаров и транспортных емкостей. Б. Энглин

55336. **Опыт борьбы с потерями на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе. Салихов И. С.,** Нефтяник, 1957, № 3, 3—4

Кратко указаны технич. мероприятия по борьбе с потерями в процессах: обессоливания и обезвоживания нефти, первичной перегонки, переработки газа и произ-ва высокооктановых компонентов, транспорта и хранения нефтепродуктов, а также на комбинированной установке. И. Руденская

55337. **Потери от испарения нефти в резервуарах и практическое обследование. Уокер, Элтрингем, Паттик** (Evaporation losses from petrol storage tanks in the united kingdom — a practical survey. Walker E. H., Eltringham R. M., Puttick A.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 382, 297—325 (англ.)

Изложены результаты работы британского Ин-та нефти по практич. определению потерь нефти от дыханий резервуаров, расположенных в различных пунктах Англии. Приведены методика, результаты исследования, расчетные ф-лы для вычисления потерь. Дискуссия. П. Богаевский

55338. **Ценная инициатива по уменьшению потерь нефтепродуктов. Смирнов А. С.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 71—72

Приведены примеры борьбы с потерями нефти и нефтепродуктов организациями Грозненской области. И. Р.

55339. **Плавающие покрытия — эффективное средство в борьбе с потерями нефтепродуктов. Титков В. И.,** Нефтяник, 1957, № 3, 6—8

Описано применение эластичного затвора из прорезиненной ткани для герметизации кольцевого пространства между понтоном и стенкой резервуара с плавающей крышей конструкции ВНИИТнефть, плавающего эластичного ковра из поливинилхлорида для покрытия поверхности нефтепродукта, а также резервуара комбинированной конструкции (разработанной автором) с эластичным мешком в верхней части резервуара, преграждающим выход паров. И. Руденская

55340. **Пластичный плавающий экран, новое средство борьбы с потерями от испарения. Шампанья** (L'écran plastique flottant nouvelle solution au problème des pertes par évaporation. Champagnat A.), Alcool. et derivés, 1956, № 56, 11—14 (франц.)

Описано использование пластичного экрана из поливинилхлорида для покрытия поверхности легколетучих жидкостей в резевуарах и примененного ранее для уменьшения потерь от испарения при хранении нефти и нефтепродуктов. При хранении спиртов применение экрана сокращает потери на 97%. И. Р.

55341. **Транспорт газового бензина по трубопроводам для сырой нефти. Адамс** (Batching gasoline through crude lines. Adams C. N.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 27, 137—138, 140 (англ.)

Рассмотрен опыт Phillips Pipe Line Co. по последовательной перекачке газового бензина и сырой нефти по одному трубопроводу и факторы, влияющие на загрязнение бензина. В результате 3-летней работы достигнута такая техника перекачки, при которой 95—97% бензина поступает чистым и удовлетворяет технич. требованиям. П. Богаевский

55342. **Применение молибдена в нефтепереработке. Данцигер, Милликен. Часть I, II** (Molybdenum in petroleum refining. Part I, II. Danziger Banjamin H., Milliken J. Richard), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 12, C3, C6 — C8; № 13, C12 — C15 (англ.)

Обзор по применению молибдена в процессах каталитич. реформинга и гидроочистки высокосернистого сырья, получения высокооктанового бензина, алкилирования, изомеризации, полимеризации и окисления. Указано использование MoS_2 в качестве смазочного материала, применение сталей, содержащих Mo для изготовления нефтезаводской аппаратуры. Библ. 14 назв. Ю. Коган

55343. **Применение хлора в нефтяной промышленности. Лапе** (Le chlore au service de l'industrie du pétrole. Lapaix A.), Ind. pétrole, 1955, **23**, № 2, 60—64 (франц.)

55344. **Исследование действия бактерий на нефтепродукты (Хоустонский университет). Хейс** (Houston University researchers probe bacteria in petroleum products. Hayes Mary Ann), Industr. South., 1955, **7**, № 5, 9—10, 12 (англ.)

Исследованы бактерии, разрушающих масла, применяемые при резке металлов, влияние их на качество этих масел и средства для уничтожения бактерий. П. Богаевский

55345. **Метод анализа капиталовложений в нефтепереработке. Одас** (Analyze investments with this tool. Odasz Frank B., Jr), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 6, 143—147 (англ.)

55346. **Пути изменения процессов переработки нефти для получения высокооктанового топлива.**— (Race for high octanes changes oil refining.—), Business Week, 1956, № 1401, 74—78, 80 (англ.)

Возможности произ-ва более высокооктановых бензинов заложены в улучшении методов дистилляции и отбора соответствующих фракций, подборе новых смесей, широком использовании и улучшении общеизвестных современных химич. методов переработки. З. Векслер

55347. **Развитие каталитических процессов переработки и рациональное использование получаемого водорода. Лайл** (Catalytic processing approximately half of crude throughput hydrogen byproduct becoming more valuable. Lisle B. Orchard), Oil Forum, 1955, **9**, № 7, 257—259 (англ.)

Приведены основные технологич. параметры процессов и характеристики получаемых продуктов гидрообессеривания, *изо*-плюс реформинга, худрисид и рексформинга. О. Кальницкий

55348. **Некоторые вопросы производства на нефтеперерабатывающем заводе. Акади** (石油工場に

おける二，三の問題．赤 井 吉 士），油 化 學，Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 2, 9 (японск.)

Кратко изложены мероприятия, проведенные на з-де Фунакава по усовершенствованию определения стабильности изоляционных масел, снижению т-ры застывания тяжелых масел (обработкой в определенных условиях мочевиной), использованию кислого гудрона. Л. Левин

55349. **Переработка нефти и ее производных. XX. Каталитическое разложение. Гутьеррес-Контрерас** (La refinación del petróeo y sus derivados. XX.— La desintegration catalítica. Gutierrez Contreras Mario), 18 marco. Vida petrol. mexicana, 1953, 6, № 69, 16—19 (исп.)

55350. **Вакуумная разгонка тяжелой фракции. Файлок, Сандлин, Стокхолм** (Heavy fraction vacuum flashing. Filak G. A., Sandlin H. L., Stockholm C. J.), Petrol. Process., 1955, 10, № 5, 651—654 (англ.)

Проведена вакуумная разгонка 5 различных образцов тяжелых нефтяных фракций на заводских колоннах диам. 3,35—3,68 *м* при остаточных давл. от 35 до 127 *мм* и результаты сопоставлены с вычисленным выходом продукта по данным лабор. разгонки из стандартной колбы при 5 *мм* Сравнены различные методы подсчета и рекомендован оптимальный. О. Кальницкий

55351. **Алкилирование в нефтепереработке. Сайто, Имаи** (アルキル化．齊藤孝次郎，今井輝夫），化學工業，Кагаку когё, 1956, 7, прилож. №1, 111—113 (японск.)

Обзор. Библ. 3 назв. Дё

55352. **О новейших процессах каталитического риформинга бензинов. Андрееску** (Dintre cele mai noi procese de reformare catalitică a benzinelor. Andreescu Gh.), Petrol si gaze, 1957, 8, № 1, 33—41, 58 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор. Описаны различные варианты платформинга с указанием значения их для РНР при получении высокооктановых бензинов из тяжелых бензинов с низким октановым числом Библ. 7 назв.. И. Р.

55353. **Гидроочистка сырья каталитического крекинга. Льюис** (Hydrofining catalytic cracking feed stocks. Lewis E. H.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 11, 95—96 (англ.)

Приведены результаты влияния гидроочистки при каталитич. крекинге газойлей в псевдоожиженном слое на опытной установке производительностью 800 *л* в сутки. Содержание S после гидроочистки западнотехасского газойля снижается с 2,11 до 0,22 вес. %; одновременно уменьшается содержание кокса (по Конрадсону) с 0,9 до 0,3 вес. %; азота с 0,20 до 0,15 вес. %, Ni в два раза, V в 3 раза. При равной степени конверсии (48%) в процессе каталитич. крекинга газойль после гидроочистки дает больший выход лигроина (39,4 против 38,5 об. %) и печного топлива (25,8 против 24,7 об. %) и меньший выход кокса (2,5 против 3,2 вес. %), газа (5,3 против 6,1%) и тяжелого остатка (25,2). Одинаковый выход кокса (3,2 вес. %) отмечен у газойля после гидроочистки, но при степени конверсии 55%. Одновременно гидроочистка вызывает улучшение качества продукта; его октановое число по исследовательскому методу возрастает с 79,5 до 80,1. Гидроочистка газойля прямой гонки и коксования дает соответственно следующий выход: кокса 0,01 и 0,04 вес. %, газа 0,20 и 0,30 вес. %, бутанов 0,10 и 0,20 вес. %, лигроина 1,5 и 6,5 об. %, газойля 99,0 и 95,0 об. %, всего жидких продуктов 100,5 и 101,5 об. %. Условия гидроочистки, в зависимости от рода сырья, следующие: т-ра 204—425°, давл. 3,5—112 *ати*, часовая объемная скорость 0,5—16; расход H_2 до 0,5 *нм*³ на 1 *л*. Н. Кельцев

55354. **Бензиновый конденсатор непосредственного действия. Ху Шао-Цзюе** (Direct-contact gasoline condenser. Hu Shao Chio). Petrol. Engr., 1956, 28, № 12, C12 — C18 (англ.)

Описание установки для конденсации бензиновых паров в насадочных колоннах, орошаемых водой. Приведена методика расчета конденсаторов, работающих по принципу прямого теплообмена. Н. Кельцев

55355. **О производстве городского газа из нефтяного сырья. Денеке** (Über die Erzeugung von Stadtgas aus Erdöl-Derivaten. Deneke Hermann), Gas-und Wasserfach, 1957, 98, № 9, 201 — 206 (нем.)

Приведены описание, технологич. схема, эксплуатационные данные и расчеты рентабельности работы установки произ-ва городского газа из нефтяного сырья по методу СЕГАЗ в Хамельне, производительностью 21000 *нм*³ газа в сутки. П. Богаевский

55356. **Ароматические соединения легкого масла и смолы нефтяного газа. Сагабэ, Сёдзи, Хикосака** (油ガス輕油並に油ガスタール中の芳香族成分に就いて．曾我部佳夫，東海林浩太，彥坂守文），コールタール，Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 8, 11—16 (японск.)

Указаны общие свойства, способы переработки и использования смолы и легких масел нефтяного газа. Л. Левин

55357. **Фенольная экстракция смазочных масел. Батлер, Спенс, Барнкрофт, Плус** (The phenol extraction of lubricating oils. Butler R. M., Spence A. E., Barncroft A. R., Plewes A. C.), Canad. J. Technol., 1956, 34, № 5, 340—353 (англ.)

Масляный дистиллат парафинистой нефти Ледук (вязкость при 98,9° 15,6 *ccm*, при 54,4° 94 *ccm*, d_4^{60} 0,8928; n^{60} 1,4987) экстрагировался фенолом при помощи лабор. псевдопротивоточного метода, в 4 или 5 ступеней, при т-рах 41—82°. Для усиления селективного действия фенола (в опытах увеличивалось кол-во р-рителя при одновременном снижении т-ры) и число ступеней экстракции. В некоторых случаях добавлялась вода в кол-ве 4—20% на сырье. Качество очищ. масла (ОМ) не определяется полностью его физ. свойствами — показателем преломления, уд. весом или индексом вязкости. В каждой серии ОМ с одинаковыми показателями преломления, ОМ, полученные в более селективных условиях, т. е. с наибольшими выходами, были лучшего качества: содержали более низкий процент ароматики, согласно УФ-спектрам поглощения, и имели более низкие числа окисления по Сляйю. Показано также, что положение связующих линий треугольной диаграммы Хунтера-Наша для экстракции масел зависит от условий экстракции. А. Равикович

55358. **Поверхностные свойства технических растворов поверхностноактивных веществ, получаемых при сернокислотной очистке нефтепродуктов. Сенцов П. А., Рапопорт Д. М., Злотский С. Н.**, Сб. тр. Уфимск. нефт. ин-та, 1956, вып. 1, 239—250

Исследовано поверхностное натяжение технич. р-ров (ТР), получаемых нейтр-цией кислых гудронов — отходов сернокислотной очистки нефтяных масел. Показано, что с повышением конц-ии ТР поверхностноактивных в-в, содержащих аммонийные соли сульфокислот ароматич., нафтеновых и алифатич. углеводородов и примеси масла и сульфатов, поверхностное натяжение ТР первоначально падает, а начиная с конц-ии 0,2 — 0,3%, стабилизируется. Пленка поверхностноактивных в-в, образующаяся на поверхности ТР, замедляет испарение воды из р-ров. Аналогичный эффект наблюдается при испарении воды с поверхности адсорбента, пропитанного р-ром поверхностноактивных в-в. А. Виппер

55359. Возможность использования кислого гудрона. Русчев (Възможности за използуването на киселия гудрон. Русчев Д.), Тежка промишленост, 1956, **5**, № 12, 33—39 (болг.)

Проведены лабор. опыты коксования кислого гудрона с нефтеперерабатывающего з-да; опыты велись как с сырым гудроном, так и предварительно промытым водой и нейтрализованным. Показано, что коксованием при 400—425° можно получить кокс, пригодный после смешения с малозольным и малосернистым нефтяным коксом для произ-ва электродов, а также дистиллат, дающий после очистки и разгонки моторное, дизельное, а также котельное топливо. Приведены выходы и характеристики получаемых продуктов. К. З.

55360. Сульфокислоты, содержащиеся в кислом гудроне. Йосимура (アシツドスラツジのスルホン酸. 吉村太), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 9, 1050—1052 (японск.)

Описана работа по выделению и разделению сульфокислот из кислого гудрона. Обнаружено содержание следующих сульфокислот: из кислого гудрона, полученного при очистке дистиллата машинного масла, выделены $C_{16}H_{16}(SO_3Na)_2$; $C_{20}H_{21}O_2(SO_3Na)_2$; $C_{24}H_{26}OSO_3Na$; $C_{19}H_{19}OSO_3Na$; из кислого гудрона, полученного при очистке дистиллата моторных масел, выделены $C_{12}H_{13}O(SO_3Na)_2$; $C_{14}H_{17}O_2(SO_3Na)_2$; $C_{20}H_{22}O_2SO_3Na$; $C_{15}H_{14}OSO_3Na$. Л. Левин

55361. Окисление асфальтовых битумов при перемешивании. Рескорла, Форни, Блейки, Фрино (Asphalt oxidation with agitation. Rescorla A. R., Forney W. E., Blakey A. R., Frino M. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 378—380 (англ.)

Изучалось влияние перемешивания на скорость окисления мексиканских и венесуэльских нефтяных остатков. Окисление вели в вертикальном кубе с мешалкой, причем высота слоя загруженного остатка равнялась диаметру куба. Число оборотов мешалки в опытах составляло 590; 880 и 1100 в 1 мин. Оптимальной оказалась скорость 880 об/мин, оптимальной т-рой окисления 257—260° при расходе воздуха 0,028 *м³/мин*. В лабор. условиях продолжительность окисления при перемешивании составляла 2—3 часа против 18—24 час. без перемешивания, при хорошем качестве полученного продукта. А. Кузьмина

55362. К вопросу изучения пластичности асфальтовых систем. Гоглидзе В. М., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 6, (47), 110—114 (рез. груз.)

Рассмотрено влияние кол-ва битума и дисперсности минер. порошка на пластичность асфальтовых систем. И. Руденская

55363. Влияние хлорирования на окисляемость дорожных битумов. Сандерсон (Effect of chlorination on oxidizability of road asphalts. Sanderson Frederick C.), Highway Res. Board Bull., 1956, № 118, 1—12 (англ.)

Получены эксперим. данные, показывающие, что окисляемость битумов может быть значительно уменьшена после обработки хлором. Механизм действия хлора аналогичен действию кислорода; образуются продукты присоединения хлора или проходит отщепление HCl. При этом наблюдается снижение пенетрации, повышение т-ры размягчения и увеличение содержания асфальтенов. Если битум обработать малыми кол-вами хлора, можно получить только продукты замещения, которые, будучи насыщ., окажутся не склонными к окислению. Образцы восьми различных дорожных битумов каждый по 500 *г* обрабатывали Cl_2 при 150° и скорости пропускания Cl_2 100 *мл* в 1 мин. до момента выделения свободного HCl, после чего нагревали при 200°, в течение 30 мин. Содержание хлора составляло 0,111—0,735 вес.%. При введении хлора 0,1—0,35 вес. % достигнуто значительное увеличение стойкости к твердению. Дальнейшая обработка Cl_2 не дает увеличения стойкости к твердению, но может снизить дуктильность и сделает битум непригодным для дорожного строительства. Хлорирование битума не уменьшает сцепляемости его с минер. материалом в присутствии воды. С. Гордон

55364. Стабилизация дорожной смолы битумом, полученным при окислении экстракта нефтепродуктов. Коссович (Stabilizacja smoiły drogowej asfaltem poekstrakcyjnym. Kossowicz Ludwik), Nafta (Polska), 1957, **13**, № 1, 21—23 (польск.)

Проведены опыты получения битумов окислением экстрактов, получаемых селективной очисткой крезолом тяжелого парафинистого масла, моторных масел из беспарафинистых нефтей и обеспарафиненных масел; эти виды битумов добавляли к дорожной каменноугольной смоле для ее стабилизации при применении в строительстве дорожных покрытий. Указанные битумы могут быть введены в смолу в кол-ве до 30%, без опасения разрушения кол. структуры смеси битума со смолой. Они повышают сцепляемость смеси с каменным материалом и улучшают физ. свойства; отмечены преимущества этих искусств. битумов перед ранее применявшимися нефтяными битумами отечественного и зарубежного произ-ва. К. З.

55365. Битумные эмульсии. Имширович (Bitumenske emulzije. Imširović Magdalena), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 12, 308—310, 315 (сербо-хорв.)

Рассмотрены основные свойства и условия получения водн. битумных эмульсий различной степени стойкости, получаемых как химич., так и механич. путем. К. З.

55366. Исследования реологических свойств асфальтовых мастик, появления и прогрессивного увеличения трещин в кровлях из асфальтовых мастик. Керк (Investigations of the rheologic properties of mastic asphalt, of the development of cracks in mastic asphalt roofs, and of the progressive opening of the cracks. Kirk J. M. Acta polytechn. Civil Engng ser., 1956, 16 pp., ill.) (англ.)

55367. Укрепление песков битуминозными связующими. Лелю, Хирш (La stabilisation des sables avec les liants bitumineux. Lelu Victorien. Introduction Hirsch J.-P.), Rev. gen. routes et aerodr., 1956, **26**, № 293, 79—92 (франц.)

55368. Промышленное использование нефтяных газов. Самюэль (Les utilisations industrielles des gaz de pétrole. Samuel Maurice), Chaleur et ind., 1956, **37**, № 377, 331—340 (франц.)

Источники получения и физ.-хим. свойства сжиженных нефтяных газов, их испаряемость при хранении в резервуарах; хранение пропана. К. З.

55369. Использование нефтяных и природных газов для производства городского газа. Шиманский (Wykorzystanie gazów naftowych i ziemnych do produkcji gazu miejskiego. Szymański Lesław), Gospod weglem, 1957, **6**, № 1, 17—21 (польск.)

Краткое описание схем установок в Австрии (Зиммеринг) и ФРГ (Коэсфелд) по конверсии нефтяного и природного газов в городской газ. К. З.

55370. Увеличение выхода сжиженных газов на газобензиновом заводе в Техасе. Хафф (Here's how Texas gas recovers more LPG. Huff Ruble L.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 5, 194—195 (англ.)

Путем организации системы охлаждения изобутаном на газобензиновом з-де в Винни (Техас) достигнуто повышение степени извлечения пропана с 32 до 52% и бутанов с 80 до 94%; поступающий в кол-ве 3360000 *м³* в сутки газ и абсорбент охлаждаются до 18°. Выбор

изобутана в качестве хладоагента определялся необходимостью использовать воздушные компрессоры низкого давления. Н. Кельцев

55371. **О некоторых вопросах дальнейшего совершенствования схемы переработки углеводородных газов Грозненской области. Дорогочинский А. З., Башилов А. А., Лютер А. В., Вольпова Е. Г., Рехвиашвили А. Н.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 28—36

Описана принципиальная схема переработки газов Грозненской области и предложены пути ее усовершенствования: углубление извлечения C_3-фракции с направлением ее на хим. переработку, извлечение этилена и произ-во этилового спирта, каталитич. изомеризация бутана, переработка C_5-фракции в моторное топливо, синтетич. каучук, моющие средства и др., получение водорода. Н. Кельцев

55372. **Жидкий метан. Бернс, Кларк** (Metano liquido. Burns J., Clark L. J.), Riv. combust., 1956, 10, № 7-8, 491—514 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Приведены данные по источникам получения природного газа, его составу и условиям потребления. Основное внимание уделено описанию схем ожижения, хранения жидкого CH_4, его транспорта и хим. переработки. С. Гордон

55373. **Непрерывный углеадсорбционный метод извлечения бензина и пропан-бутановой фракции из природных и попутных нефтяных газов. Кельцев Н. В., Халиф А. Л.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 245—252

Проведены лабор. исследования непрерывного процесса угольной адсорбции применительно к извлечению пропана, бутана и высших углеводородов из газа. Установлено, что при выделении C_3 — C_4-фракции из Саратовского природного газа увеличение давления с 1 до 10 *ат* приводит к увеличению сорбционной способности в 1,76 раза. Найдена зависимость высоты работающего слоя угля от скорости газового потока. Определены оптимальные условия десорбции углеводородов при давлении до 10 *ат*. Построена кривая адсорбционного равновесия C_3 — C_4-фракции и показана возможность разделения этой фракции на 92%-ную пропановую и 98—99%-ную бутановую фракции. На опытной установке с движущимся слоем получен газовый бензин с содержанием C_3H_8 0,2—0,6 и C_4H_{10} от 4 до 35 вес. %. Дана методика расчета скорости движения угля в колоннах непрерывного действия. Н. К.

55374. **Выделение фракций C_2 и C_3 методом непрерывной адсорбции под давлением. Гольберт К. А., Платонов В. М.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 218—230

Исследован процесс извлечения фракций C_2 и C_3, присутствующих в небольших конц-иях, из их смесей с метаном в движущемся слое активированного угля АГ-2 при давлении до 15 *ата*. Определены оптимальные условия проведения сорбции и десорбции и влияние относительных конц-ий C_2 и C_3 в исходном газе на чистоту фракции C_2; получены расчетные и эксперим. данные по распределению конц-ий компонентов по высоте колонны. Сделаны выводы о регулировке кол-ва сорбента и высоты адсорбционной секции колонны. Н. Кельцев

55375. **Осушка промышленных углеводородных газов неорганическими адсорбентами. Маркосов П. И., Таниянц К. Д., Гужаловская Л. Ф.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов, М., АН СССР, 1956, 259—264

В лабор. и полузаводском масштабе исследован процесс осушки пирогаза различными марками алюмогеля и глиной Ханларского месторождения, в том числе влияние на осушку т-ры и начального влагосодержания газа, наличия углеводородов C_5+, давления, природы газа регенерации. Показана возможность осушки пирогаза, направляемого на разделение абсорбционно-ректификационным методом, неорганич. адсорбентами и особенно глиной указанного месторождения; разработаны оптимальные режимы процесса; разработана и испытана схема узла осушки, приемлемая для промышленной реализации. Н. Кельцев

55376. **Итоги эксплуатации полузаводской установки гиперсорбции. Каспаров А. С., Гольберт К. А., Платонов В. М.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 265—273

Приводятся результаты эксплуатации опытной гиперсорбционной установки (У) по извлечению этилен-этановой и пропилен-пропановой фракций из метано-водородной смеси, отходящей из абсорбционной колонны цеха разделения газа пиролиза керосина. Производительность У 100 *м³/час*; разделительная колонка диам. 0,455 *м*. Определены режимные условия и расходные показатели процесса. Расход угля АГ-2 составлял 0,02—0,25% за цикл. Даны рекомендации по конструктивным и технологич. вопросам. Н. Кельцев

55377. **Выделение ацетилена методом непрерывной адсорбции. Кельцев Н. В., Халиф А. Л.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 12, 17—22

На установке с кварцевыми весами изучалась сорбционная способность различных отечественных и импортных адсорбентов (активированных углей, силикагелей, бокситов) по C_2H_2 и CO_2, получаемым при неполном окислении природного газа. Найдено, что адсорбционная способность угля АГ-2 по C_2H_2 при 20° и 75 *мм* рт. ст. составляет 2 *г*/100 *г*. Построены кривые адсорбционного равновесия системы C_2H_2 — CO_2 на активированном угле и силикагеле; среднее значение коэфф. разделяющей способности этих адсорбентов при 25° и 1 *ат* составляет 1,96. На лабор. установке с движущимся слоем активированного угля доказана возможность практически полного выделения C_2H_2 из газов окисления метана и достаточно четкого разделения уловленных C_2H_2 и CO_2 в хроматографич. части колонны непрерывного действия: содержание CO_2 в C_2H_2-фракции составляло от 7 до 10 об. %, содержание C_2H_2 в CO_2-фракции 21—27 об. %. Установлено, что слой движущегося адсорбента в хроматографич. части может быть ограничен 30—60 *см*. В. Кельцев

55378. **Безопасная эксплуатация баллонов для сжатых газов. Аллен** (Safe handling of gas cylinders. Allen H.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 12, 435 (англ.)

Краткое изложение основных требований техники безопасности при эксплуатации баллонов для сжатых газов: кислорода, ацетилена, аммиака, хлористого этила, водорода, нефтяного газа, хлора, фосгена. С. Р.

55379. **Сажа. Бид** (Carbon black. Beede), Petrol. Process., 1956, 11, № 9, 112—113 (англ.)

Данные по выработке и экспорту сажи в США. Новые з-ды ориентированы на выработку более дешевой печной сажи из жидкого сырья, т. к. цены на природный газ возрастают. Основной потребитель сажи (94%) — резиновая пром-сть. П. Рафалькес

55380. **Новые успехи в синтезе углеводородов. Кёльбель Г., Аккерман П., Энгельхардт Ф.** (в подл. Энгельгардт Ф.), (Kölbel, Ackermann, Engelhardt) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 265—284

Обзор достижений в области синтеза по Фишеру-Тропшу в жидкой среде с диспергированными в ней

катализаторами. Авторами разработан жидкофазный процесс синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений путем непосредственного взаимодействия CO с водяным паром на катализаторах, приготовленных из металлов VIII группы. При правильном выборе отношения CO : H_2O синтез протекает гладко; полная конверсия достигается за одну ступень. Синтез идет успешно на газах с низким содержанием CO, напр. на доменном, причем достигается полная конверсия CO и высокий выход углеводородов. Синтез можно направить в сторону преимущественного получения бензина, дизельного топлива или парафина. Библ. 33 назв.

Г. Марголина

55381. **Исследование механизма синтеза Фишера—Тропша с помощью расчетного метода по балансу углерода. Вейнгертнер** (Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese-Reaktion mit Hilfe der C-Bilanz-Rechenmethode. Weingaertner Ernst), Erdöl und Kohle, 1955. 8, № 12, 864—873 (нем.)

Разработана схема расчета относительной доли различных р-ций синтеза по Фишеру—Тропшу из данных C-баланса. Расчетами показано, что катализаторы с низким потенциалом гидрирования приводят к образованию высокомолекулярных олефинов и в незначительных кол-вах к CH_4. Предложенный расчетный метод применен для обработки большого эксперим. материала по синтезу на различных катализаторах.

Н. Гаврилов

55382. **Горючие для реактивных двигателей. Андо** (ジェット燃料 . 安東新午), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 1, 19—22 (японск.)

Обзор. Э. Т.

55383. **Влияние меркаптанов на образование нерастворимого в топливе осадка. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Маринченко Н. И., Шагин В. М.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 12, 47—53

Эксперим. показано, что присутствие в жидком топливе алифатич. меркаптанов (М) вызывает интенсивное окисление топлива с образованием твердых нерастворимых осадков; кол-во их возрастает с увеличением содержания алифатич. М в топливе. Ароматич. М также вызывают окисление жидкого топлива, но с увеличением их содержания образование осадке в топливе не возрастает, а падает, что объяснено образованием соединений, ингибитирующих дальнейшее окисление.

Н. Кельцев

55384. **Изучение механизма стабилизации пламени с помощью спектрального метода. Джон, Вильсон, Саммерфилд** (Studies of the mechanism of flame stabilization by a spectral intensity method. John Richard R., Wilson Edward S., Summerfield Martin), Jet Propuls., 1955, 25, № 10, 535—537 (англ.)

При исследованиях процессов, протекающих в камерах сгорания, важно иметь возможность определять местную интенсивность горения и местное соотношение: топливо — воздух в различных точках зоны пламени. Стандартный метод, предусматривающий отбор проб газа и их хим. анализ, является длительным и трудоемким. Описывается новый метод, основанный на измерении интенсивности радиационного излучения CH и C_2.

И. Рожков

55385. **О нормальных скоростях пламени ацетилено-кислородных смесей. Алиев А. А., Розловский А. И., Шаулов Ю. Х.,** Докл. АН СССР, 1954, 99, № 4, 559—562

См. РЖХим, 1955, 18368 Б. Э.

55386. **Пожароопасность жидких топлив. Смит** (Fire hazards in fuels. Smith E. A.), Aeronautics, 1956, 35, № 3, 40—41 (англ.)

Большинство современных моторных топлив за исключением твердых ракетных топлив опасно в пожарном отношении. На основании исследований в лабор. аппарате Мартенс Пенского принято считать, что добавление к жидкому топливу с относительно низкой упругостью паров, напр. керосину, невоспламеняющегося агента с высокой упругостью паров, напр. трихлорэтилена, устраняет опасность вспышки. Однако в практич. условиях трихлорэтилен не предотвращает воспламенения керосина, так как в свободной атмосфере воздух будет диффундировать в смесь паров и приходить в соприкосновение с парами керосина; если смесь керосина и трихлорэтилена разлита над горячей поверхностью, то последний быстро улетучивается. Приводятся пределы воспламенения для некоторых индивидуальных углеводородов и различных бензинов (1,5—7,6%). Пожароопасность возникает уже тогда, когда величина упругости паров горючего достигает 10 *мм* рт. ст. (для C_6H_6 при т-ре — 11,5°, толуола + 6,4°, ксилола + 32,1°, $н$-C_7H_{16} при —12,7°, $н$-C_6H_{14} при—25,0°, C_2H_5OH при — 2,3°). Важными характеристиками пожароопасности топлив являются: скорость распространения пламени и его т-ра. С подъемом самолета на высоту топливо частично испаряется. Для авиабензина 100/130 и керосина, имеющих упругость паров по Рейду соответственно 0,77 и 0,0105 *кг/см*², на высоте 18300 *м* нижний предел взрываемости достигается при т-ре — 73°, для керосина при +2°, верхний соответственно при — 68 и +10°.

И. Рожков

55387. **Некоторые проблемы смазки, связанные с применением присадок к маслам. Таул** (Some problems in lubrication and the substances called additives. Towle A.), Proc. Automob. Div. Instn Mech Engrs, 1954—1955, № 2, 57—83; Gas. and Oil Power, 1955, 50, № 607, 320—322, 327 (англ.)

Рассматривается назначение вязкостных, моющих, противоокислительных, противоизносных и других присадок к маслам, а также их эффективность и механизм действия. Указывается на целесообразность введения в технич. условия на моторные масла показателей, получаемых при испытании масел на спец. малолитражном двигателе и могущих служить характеристикой их эксплуатационных качеств. Рассматриваются требования, предъявляемые к моторным маслам, предназначенным для автомбильных карбюраторных двигателей и дизелей, и к трансмиссионным маслам. Рассмотрены причины меньшей эффективности масел с моющими присадками в автомобильных карбюраторных двигателях в Англии по сравнению с США. Отмечается тенденция к снижению вязкости масел, применяемых в автомобильных дизелях, одновременно подчеркивается необходимость особенно тщательного подбора в этом случае присадок к маслам, в частности, для улучшения смазывающей способности и противоизносных свойств масел. Показано, что добавление многофункциональных присадок к автомобильным дизельным маслам позволило увеличить межремонтный пробег автомобилей с 25—30 до 50—150 тыс. миль. Дискуссия.

А. Виппер

55388. **Режимы трения при смазывании и улучшение качества смазки применением химических продуктов. Рос** (Les régimes de frottement lubrifié et les améliorations du graissage par les produits chimiques. Roos André), Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 441—447 (франц.)

Кратко излагаются основные характеристики различных режимов трения при использовании смазочных материалов. Описан фракциограф Марселена, дающий возможность колич. оценки показателей работы смазок с различными физ.-хим. свойствами при разных режимах трения. В результате исследований смазоч-

ных свойств ряда в-в органич. и неорганич. характера найдено, что суспензии MoS_2 в минер. масле и смазки на основе Li могут быть рекомендованы для использования в широком интервале т-р и при больших нагрузках. MoS_2 выдерживает нагрузку порядка 300 *кг/мм²* и сохраняет смазывающую способность при т-рах: от —20° до 400° в атмосфере воздуха и до 1100° в отсутствии воздуха. Литиевые смазки обладают высокой т-рой плавления, устойчивы к действию загрязнений и низких т-р (< 0). Рекомендуются для смазки двигателей, работающих при низких т-рах. Е. Соколова

55389. **Моторные масла с присадками. Кадмер** (Zur Kritik legierter Motorenöle. Kadmer E. H.), Technik, 1956, **11**, № 4, 319—326 (нем.)

Рассматривается влияние присадок к маслам на вязкостно-температурные, противоокислительные, моющие и др. свойства моторных масел. Приводится краткая характеристика вязкостных присадок типа полиизобутилена, полиметакрилатов и полиалкилстирола. Возможность использования высокополимеров в качестве присадок, улучшающих вязкостно-температурные характеристики масел, ограничена вследствие деполимеризации этих присадок в процессе работы двигателя внутреннего сгорания. Описываются состав и строение соединений, зарекомендовавших себя как эффективные противоокислительные, противокоррозионные, моющие, противопенные присадки и ингибиторы ржавления. А. Виппер

55390. **Исследование влияния нагрузки и числа оборотов на прочность масляной пленки в подшипниках скольжения. Террес, Морлок, Фёлькер** (Untersuchungen über die Filmresistenz von Schmierölen im Gleitlager in Abhängigkeit von Belastung und Umdrehungszahl. Terres Ernst, Morlock Günter, Völker Karl Hans), Erdöl un Kohle, 1956, **9**, № 9, 597—601 (нем.)

Описана установка, предназначенная для изучения влияния нагрузки, числа оборотов и других параметров на прочность масляной пленки в подшипниках скольжения. В качестве показателя прочности принято значение числа оборотов, при котором наступает разрыв масляной пленки, сопровождающийся непосредственным контактом поверхностей вала и подшипника. Установлена необходимость исследования влияния происхождения масла и его вязкости, а также вязкостных, противоокислительных, моющих и других присадок на прочность масляной пленки. А. Виппер

55391. **Масло для дизелей, работающих на тяжелых топливах.**— (Lubricant for diesels burning heavy fuels.—), Gas and Oil Power, 1955, **50**, № 605, 279—280 (англ.)

В течение 4 лет проводились исследования по уменьшению износа гильз цилиндров в двигателях, работающих на тяжелых топливах. В лабор. условиях критерием износа служил уровень радиоактивности отработанного масла, в которое, в результате износа, попадали частицы радиоактивного металла, наносимого перед испытанием на поверхность поршневых колец. Изучалось влияние на износ т-ры стенок цилиндра, содержания S в топливе и конц-ии в масле двух присадок различного типа. Установлена зависимость между «нейтрализующей способностью» присадок и их влиянием на износ: с повышением этого фактора от 0 до 6 величина износа снижается со 100 до 25%; дальнейшее повышение не оказывает влияния на износ. Проводились также длительные эксплуатационные испытания различных масел. Для дизелей, работающих на тяжелых топливах, рекомендуется масло DTE marine oil S-50, получаемое из нефтей нафтенового основания и по вязкости соответствующее маслу SAE-50. И. Рожков

55392. **О невоспламеняющемся изоляционном масле. Сайто** (不燃性絶縁油について．齋藤虎男），電力，Дэнрёку, Electric Power, 1956, **40**, № 7, 37—43 (японск.)

Указаны составы, свойства, методы испытания и использования невоспламеняющихся изоляционных масел иностранных и японских. Обзор. Л. Левин

55393. **Растворимость электроизоляционных материалов в изоляционных маслах. Фудзисаки** (電氣絶緣油における絶緣材料の溶解性 藤崎辰次），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 9, 1089—1091 (японск.)

Растворимость электроизоляционных материалов зависит от кол-ва ароматич. углеводородов, содержащихся в изоляционном масле. Масла, растворяющие электроизоляционные материалы, показывают большую скорость старения, чем не растворяющие. Л. Левин

55394. **Мыла и смазочные материалы. Швейсхеймер** (Seife und Schmiermittel. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 12, 347 (нем.)

Описываются американские смазки, в которых вместо обычно применяемых металлич. мыл, в качестве загустителей применены продукты, вырабатываемые концерном Дюпон, содержащие этерифицированные соединения кремневой к-ты. Смазки, приготовленные на этих компонентах, более термо-и водостойки и менее подвержены окислению, чем смазки на металлич. мылах; они примешиваются к смазочному маслу в кол-ве 7—16%. А. Ясный

55395. **Двусернистый молибден. Шмидт** (Molybdändisulfid MoS_2. Schmidt Wilhelm), Maschinenmarkt, 1956, **62**, № 101, 6—8 (нем.)

Смазочные свойства и способы применения MoS_2. Окисление его. Библ. 6 назв. А. Равикович

55396. **Подбор жидкостей, применяемых при резании металлов. Стюарт** (How to evaluate cutting fluids. Stewart R. C.), Plant Admin., 1956, **16**, № 9, 120, 122, 124 (англ.)

Кратко описываются свойства, имеющие значение для применения 4-х групп масел для резания металлов — минер., жирных, активных и р-римых. Особо рассматриваются вопросы подбора инструмента и жидкости при обработке титана (Т). При сверлении Т могут применяться растворимые и сульфированные масла, паста из CCl_4 и графита, стеариновая к-та с $CHCl_3$ и CO_2. При шлифовке в качестве охлаждающих жидкостей эффективны (снижают расход абразива) хлорированное парафиновое масло и сульфохлорированное спермацетовое масло, а также ингибирующие ржавление р-ры нитритно-аминного типа — р-римые масла малоэффективны. Наиболее эффективным абразивом при шлифовке Т оказалась окись алюминия. А. Равикович

55397. **Новое в оценке детонационной стойкости топлив. Рендел** (New developments in antiknock scales. Rendel T. B.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 7, 170—174 (англ.)

Рассматривается развитие шкалы оценки детонационной стойкости (ДС) топлив за последние 25 лет. Показано, что из различных шкал, предложенных для оценки ДС, наилучшими являются: для топлив с октановым числом (ОЧ) < 100 — изооктано-гептановая, для топлив с ОЧ < 100 — изооктан + тетраэтилсвинец. Группой CFR (США) рекомендуется выражать ДС топлив с ОЧ < 100 и < 100 в единых единицах — в ОЧ. Приводится новая ф-ла ОЧ = 100 + (сортность — 100)/3, позволяющая выразить величину ДС испытуемого высокооктанового топлива в ОЧ. А. Виппер

55398. **Новая шкала для расчета октановых чисел, превышающих 100. Уис** (The winning side-extend octane scale. Wiese Warren M.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 7, 166—169 (англ.)

Применяемая в настоящее время оценка детонационной стойкости (ДС) топлив, антидетонационные свойства которых выше, чем у изооктана, в величинах сортности (определяемой ДС изооктана в смеси с различными кол-вами ТЭС) неудобна, так как между ДС, выраженной в октановых числах (ОЧ) 0—100, с одной стороны, и сортности, с другой, нет прямой зависимости. В связи с этим предложена новая шкала для расчета ОЧ превышающих 100, более года успешно применяемая фирмой Дженерал Моторс. Новая шкала, основывающаяся на использовании величин сортности испытуемых топлив, предназначена для определения ОЧ в диапазоне 100—120, т. е. до ДС, соответствующей ДС смеси изооктана с 2,2 *мл* ТЭС на 1 *кг* изооактана. Преимущество новой шкалы заключается в том, что детонационная стойкость топлив с ОЧ до 100 и >100 выражается в единых показателях ОЧ. Для расчета ОЧ превышающих 100, предложена ф-ла: ОЧ = 100+ +(сортность — 100)/3. Справедливость ф-лы подтверждена моторными испытаниями. А. Виппер

55399. **Определение температуры вспышки по кривой разгонки. Ван-Уинкл** (Tag flash vs. ASTM distillation. Van Winkle M.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 11, 171—173 (англ.)

Предложен метод определения т-ры вспышки углеводородных фракций по графику в координатах: т-ра вспышки — т-ра, при которой выкипает 5% фракции (определяется как средняя арифметическая между т-рой начала кипения и т-рой выкипания 10% фракции). Поправка к графику дана в зависимости от наклона кривой разгонки на участке НК — 10% отгона, выраженного в процентах. Метод проверен на 28 фракциях; среднее отклонение от опытных данных составляло 1°, максимальное 4,5°. Н. Кельцев

55400. **Определение фенолов в топливах для карбюраторных двигателей. Мюллер** (Zur Phenolbestimmung in Vergaserkraftstoffen. Müller Gerhard), Lab.-Praxis, 1956, **8**, № 11, 125—126 (нем.)

Метод суммарного определения фенола, крезолов и тиофенолов в бензине, керосине, дизельном топливе и легких отопительных маслах заключается в предварительном извлечении фенолов 15%-ным NaOH. Фенолятный р-р обрабатывается конц. H_2SO_4 или H_3PO_4 и к р-ру добавляют такое кол-во 0,1 н. бромидбромата, чтобы было заметно желтое окрашивание. Колба с р-ром плотно закрывается и встряхивается в течение 5 мин, а последующие 5 мин. нагревается на водяной бане до 40—50°, после чего снова охлаждается. К р-ру добавляют 0,2—0,4 *г* KJ, разбавляют водой и титруют 0,1 н. гипосульфитом. Расчет производится по ф-ле: фенол (*мг/л*) = $V\,n$ 1,567, где V — объем 0,1 н. бромидбромата; n — коэф., учитывающий аликвотность; 1,567 — эквивалент фенола. Ошибка определения составляет 3 *мг/л*. И. Марьясин.

55401. **Определение тяжелых углеводородов в газе. Эккерсон, Уолтерс** (Do you test heavy hydrocarbons in gas? Eckerson B. A., Walters C. J.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 4, 160—162 (англ.)

Описано определение тяжелых углеводородов в природном газе. Метод основан на противоточном контактировании образца газа с жидким пропаном в колонне с перфорированными тарелками. Приведена схема аппаратуры и описана работа автоматич. электроконтроля давления. З. Векслер

55402. **Автоматический замер нефти и нефтепродуктов. Аткинсон, Ньюберг** (Crude-oil measurement is going automatic. Atkinson M. H., Newberg A. H.), Oil and Gas. J., 1956, **54**, № 57, 102, 104 (англ.)

Обсуждены преимущества автоматич. способа отбора проб и замера кол-ва продукта, возможности развития автоматич. аппаратуры для замера т-р в емкостях различного типа и для характеристики плотности, вязкости, упругости паров, содержания воды и грязи в нефти и нефтепродуктах. З. Векслер

55403 К. **Углеводороды нефти. Разделение, анализ, выделение, очистка и свойства нефтяных углеводородов. Россини Ф. Д., Мэйр Б. Дж., Стрейф А. Дж.** Перев. с англ. Л., Гостоптехиздат, 1957, 470 стр., илл., 31 р. 75 к.

55404 Д. **Исследование пленочного состояния связанной воды нефтяных коллекторов. Боймель-Мекеницкая.** Автореф. дисс. канд. техн. н.; Моск. нефт. ин-т, М., 1957

55405 П. **Контейнеры для нефтепродуктов. Мур** (Petroleum containers. Moore George Arlington). Пат. США 2717094, 6.09.55

Верх и боковые стенки контейнера (К) встречаются на угловых стыках. Изнутри К на одном из углов установлено устройство, в котором имеется 2 примыкающих друг к другу отверстия; первое из них (O_1) расположено на одной оси с отверстием в верхней стенке, второе (O_2) — на одной оси с отверстием в боковой стенке. Через O_1 происходит заполнение К нефтепродуктом, через O_2 — опоражнивание. З. Векслер

55406 П. **Процесс обработки углеводородных смесей, содержащих ароматические углеводороды и диолефины. Луц, Колльер, Белман** (Process for treating aromatic-diolefin mixtures. Lutz Irvin H., Collier Oran W., Bellman David J.) [The American Oil Co.]. Пат. США 2717231, 6.09.55

Предлагается метод выделения из углеводородной фракции (УФ), с высоким содержанием ароматич. углеводородов (А) и диолефинов (Д) чистых А, главным образом C_6H_6, и превращения Д в компоненты моторного топлива. УФ, полученную при пиролизе нефтяного сырья (дистиллатного, остаточного или углеводородных газов) с пределами кипения бензина, содержащую значительно более высокий объемный процент Д, чем крекированный лигроин (5—8), и еще более высокий объемный процент А (20—30), вводят в реактор гидроформинга (ГФ) в кол-ве 5 — 30 об. % на общую углеводородную загрузку в смеси с сырьем для ГФ, циркуляционным газом (ЦГ) или отдельным потоком при т-ре ниже т-ры полимеризации Д. Из продукта ГФ фракционировкой получают концентрат А, из последнего путем экстракционной перегонки с фенолом выделяют А. Катализатор ГФ — окись Mo на активированной Al_2O_3, эквимолекулярная смесь сульфидов Ni и W, окись Cr на активированной Al_2O_3 и т. п. Условия ГФ: т-ра 482—593° (лучше 538°), давл. 7—34 ат, объемная скорость по жидкому сырью 0,2—2. Сырье ГФ вводят при 482—566° (лучше 538°), ЦГ на 28 — 111° выше. Описан ГФ тяжелого лигроина нафтенового характера с добавкой УФ, кипящей при 38—221° и полученной пиролизом этан-пропановой смеси при 704—760°. Найдено, что лучше вводить в реактор 80% этой УФ с т. кип. 38—149°. Приведены две технологич. схемы: а) с неподвижным слоем катализатора; б) псевдоожиженным слоем. В. Шведов

55407 П. **Получение углеводородных растворителей, дающих слабое окрашивание при испытании с серной кислотой. Лав, Таннич** (Production of hydrocarbon solvents of low acid wash color. Love Robert M., Tannich Richard E.)

[Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2731506, 17.01.56

Углеводородные р-рители получают гидроформингом нафтеновой углеводородной фракции с т. кип. 93—149°, содержащей < 2 об. % олефинов. Гидроформинг проводят при т-ре и давлении, необходимых для превращения нафтенов в ароматич. углеводороды (454—593°/12,25—35 *ат*) (при объемн. скорости 0,5—5 объемн. ч. сырья на 1 объемн. ч. катализатора в 1 час); при этом происходит образование парообразных продуктов, содержащих H_2, остаток нафеновой фракции и продукты р-ции с т. кип. 93—149°, содержащие в-ва, сильно окрашивающие к-ту при испытании. Эти продукты охлаждают до т-ры < 371° (288—371°), а затем вводят (в течение 0,1—100 сек., напр., 1—60 или 1—10 сек.) во второй аппарат, где подвергают гидрированию без дополнительного введения H_2 в присутствии катализатора гидрирования (напр., NiS-WS_2, Pt, скелетного Ni или молибдата Co) при т-ре < 371°, предпочтительно при 316—343° и объемной скорости большей, чем при гидроформинге (8—45 объемн. ч. на 1 объемн. ч. катализатора в 1 час.). Перегонкой продуктов гидрирования выделяют фракцию с т. кип. 93—149°, обладающую свойствами р-рителя и окрашивающую к-ту при испытании не более чем до 6 баллов Указано в частности: а) получение в качестве р-рителей фракций ароматич. или парафиновых углеводородов; б) дополнительная очистка полученных углеводородов жидким SO_2 в присутствии парафиновых масел с т. кип. >149°; в) аналогичная очистка другими селективными р-рителями. Приведены схема и подробное описание технологич. процесса. В. Уфимцев

55408 П. Регенерация катализатора при гидрогенизации углеводородных дистиллатов. Мадингер (Recovery of catalyst in the hydrogenation of hydrocarbon oils. Madinger Hulit L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2739929, 27.03.56

При гидрогенизации тяжелых нефтяных фракций сырье, водяной пар и тонкоизмельченное железо реагируют при повышенных т-ре и давлении. Одновременно протекают р-ции образования водорода и окиси железа и гидрогенизации нефтяного сырья полученным водородом. Окись железа служит катализатором гидрогенизации. Легкие продукты гидрогенизации — бензин и газойль — отделяют перегонкой от жидкого остатка, содержащего окись железа. Жидкий остаток нагревают до ~ 482° и подают в камеру коксования, где поддерживают т-ру 440—468° при 7 *ат*. Продукты коксования: углеводородный газ, бензин, газойль и кокс, содержащий катализатор. Газойль коксования подают на гидрогенизацию. Кокс окисляется при продувке паровоздушной смесью, давая газ, богатый CO, и окись железа, практически свободную от кокса. Окись железа восстанавливается до металлич. Fe при контакте с газом, богатым CO в спец. восстановительной зоне. Полученное металлич. железо возвращают на гидрогенизацию. С. Розеноер

55409 П. Получение синтез-газов из углеводородов. Льюис, Гиллиленд (Process for manufacture of synthesis gases from hydrocarbons. Lewis Warren K., Gilliland Edwin R.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 508863, 4.01.55

Способ получения CO и H_2 из углеводородного газа (УГ), при контактировании его с металлич. катализатором (К), состоящим из Fe, Co или Ni и поддерживаемым в реакционной зоне (РЗ) в виде турбулентного псевдоожиженного слоя проходящим снизу вверх с соответствующей скоростью УГ. Большая часть К находится в РЗ в виде частиц свободного металла, меньшая — в виде окиси металла. Относительно небольшой процент К непрерывно циркулирует из РЗ в окислительную зону (ОЗ) и обратно с такой скоростью, чтобы на каждый атом C всего исходного сырья вводился 1 атом кислорода в виде окиси металла. При т-ре р-ции образуется взвесь окиси металла в УГ, обеспечивающая быстрое окисление части УГ в CO_2 и H_2O и восстановление окиси металла в твердые частицы свободного металла. Взвесь поступает снизу вверх через К в РЗ, где происходит реформинг CO_2 и водяного пара вместе с оставшейся частью УГ в газ, состоящий в основном из CO и H_2. Один из вариантов процесса состоит в смешении горячей мелкодисперсной окиси Fe с CH_4-содержащим газом при такой т-ре, при которой CH_4 быстро окисляется в CO_2 и H_2O, а окись Fe восстанавливается в Fe. Полученная горячая смесь проходит в ненагреваемую извне РЗ, где добавляемый и непрореагировавший CH_4 взаимодействует с CO_2 и водяным паром, образуя CO и H_2. Твердые частицы К, содержащие свободное металлич. Fe, уводят из РЗ в ОЗ и окисляют с теплоносителем, частично заполняющим ОЗ и поддерживаемым в виде высокотурбулентного псевдоожиженного слоя. Одновременно удаляют горячую окись Fe из ОЗ для использования в р-ции окисления CH_4, пропускают теплоноситель в нагретую область, поддерживаемую в высокотурбулентном слое железного К, частично заполняющего РЗ, поддерживая в ней т-ру на необходимом уровне. Г. Марголина

55410 П. Форсунка для жидких топлив. Шоррок (Oil burning equipment. Sherrock Christopher) Канад. пат. 510631, 8.03.55

Форсунка (Ф), состоящая из трубы с соплом, компрессора для подачи первичного воздуха и топлива к соплу Ф, внешней трубы, по которой подается вторичный воздух, и закрытого с обоих торцов цилиндра, снабженного поршнем с расширительной втулкой, отличается тем, что для регулирования скорости открытия дроссельного клапана, установленного на торце цилиндра и служащего для регулирования впуска воздуха к внешней трубе, на внешнем торце цилиндра установлен вспомогательный одноходовый впускной воздушный кран для обеспечения возможности быстрого закрытия дроссельного клапана в случае отсутствия давления на внутренний торец цилиндра. М. Робин

55411 П. Нефтяная форсунка со стационарной горелкой. Кульман (Heizöl-Druckzerstäuber mit feststehendem Brenner. Kuhlmann Arthur) Пат. ФРГ 933104, 15.09.55

Для эффективного перемешивания нефтяного топлива с воздухом, необходимым для горения в пределах конуса распыления топлива, предлагается конструкция нефтяной форсунки со стационарной горелкой, в которой топливу и воздуху сообщается спиралеобразное направление движения и воздух подводится вплотную и под прямым углом к поверхности конуса распыления топлива. Устройство для подвода воздуха состоит из ряда соосно вставленных друг в друга усеченных конусов, между которыми установлены по спирали направляющие перегородки типа лопастей. Можно подводить воздух также через трубки, уложенные между направляющими конусами или закрепленные между задней и передней трубными решетками. Е. Соколова

55412 П. Способ обессеривания нефти каталитическим гидрированием под давлением. Эттингер (Verfahren zur Entschwefelung von Rohölen durch katalytische Druckhydrierung. Oettinger Willi) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 939278, 16.02.56

Остаток после отгонки из нефти бензиновых и дизельных фракций подвергают каталитич гидрированию водородом под давл. ≥ 200 *ат*. Полученные продукты охлаждают примерно под этим же давлением и

Газы возвращаются в процесс, а жидкие продукты постепенно редуцируют до давл. 20—150 *ат*; освобождающиеся при этом H_2-содержащие газы используют для очистки отогнанных ранее бензиновых и дизельных фракций. Катализаторами служат металлы VI и VIII групп периодической системы элементов, предпочтительно в виде окислов и сульфидов. Носителем является активированный уголь, отбеливающие земли, глины искусств. силикаты и др. Для увеличения срока службы катализатора сырье предварительно пропускают при 300—450° над материалами с высокоразвитой поверхностью. На 1 *кг* остатка подают 0,1—1 $м^3$, обычно 0,2—0,7 $м^3$ H_2. Пример. Из 1000 *кг* кувейтской нефти отгоняют 195 *кг* бензиновых (содержание S 0,07%), 240 *кг* дизельных фракций (S 0,86%) и получают остаток 565 *кг* (S 4%). После каталитич. очистки (300 *атм*, 425°) содержание S в остатке снижено до 1,4% в дизельных фракциях после гидрирования их при 60 *ат* и 380° содержание S составило всего 0,05%. Катализатором в обоих случаях являлся Ni-силикат +10% MoO_3.
Н. Щеголев

55413 П. Способ гидроочистки полностью или частично насыщенных углеводородов. Любен (Verfahren zur raffinierenden Hydrierung von ganz oder teilweise gesättigten Kohlenwasserstoffen. Lüben Robert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 944944, 28.06.56

Для гидроочистки углеводородов с применением катализаторов гидрирования, содержащих в качестве активаторов Al_2O_3 и (или) окислы металлов II группы периодической системы, исходный материал непосредственно перед гидрированием обрабатывают при т-ре, превышающей т-ру плавления, соответствующими соединениями тех металлов, которые используются в применяемом катализаторе гидрирования как активаторы, в кол-ве, достаточном для нейтр-ции исходного сырья образования солей жирных к-т. Осадок, образующийся в результате обработки, отфильтровывают. Исходное сырье можно разбавить низкокипящими насыщ. углеводородами, содержащими предпочтительно 7—9 углеродных атомов. Примеры. 1. Сырой парафин, полученный синтезом из CO и H_2, выкипающий >380°, предварительно обрабатывают MgO (0,5 *г* на 1 *кг* парафина) и затем подвергают гидрированию на неподвижном твердом Ni-Cu-MgO-кизельгуровом катализаторе при 250° и парц. давл. H_2 75 *кг/см²*. Катализатор содержит на 1 ч. Ni, 1 ч. Cu, 0,2 ч. MgO и 2 ч. кизельгура. Предварительная обработка MgO позволяет сократить время гидрирования с 120 до 52 мин. и сохранить активность катализатора. 2. Тот же парафин при 110° в течение ~ 2 час. обрабатывают при постоянном перемешивании порошком соды (10 *г* на 1 *кг* парафина). После фильтрования его гидрируют.
Б. Энглин

55414 П. Очистка углеводородных дистиллатов. Арнольд, Лин (Refining of hydrocarbon distillates. Arnold Robert C., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2739925, 27.03.56

Для очистки прямогонных дистиллатов, тяжелее бензина, содержащих органич. соединения S и ароматич. углеводороды, сырье при т-ре от 0 до —20° контактируют с жидким реагентом, состоящим из смеси жидкого SO_2 (14—500% от объема очищаемого дистиллата) и комплекса $AlCl_3$ с углеводородом (содержание $AlCl_3$ 25—75 вес. %). Кол-во $AlCl_3$ 0,5—5 молей на 1 *г-атом* S в дистиллате. Рафинат отделяют от экстракта, содержащего жидкий реагент, углеводородные и сернистые соединения. После удаления из рафината абсорбированного и растворенного реагента получают очищ. продукт. Из экстракта извлекают избыток SO_2, который возвращают в процесс. Для приготовления комплекса используют отработанный катализатор, применимый при конверсии углеводородов. Условия очистки прямогонного дистиллата печного топлива с высоким содержанием S и ароматич. углеводородов: т-ра — 20°, объем жидкого SO_2 50—100% от объема дистиллата, содержание $AlCl_3$ в углеводородном комплесе 65 вес. %, кол-во $AlCl_3$ 2—3 молей на 1 *г*-атом S в дистиллате. Пример: При очистке прямогенного дистиллата (с уд. в. 0,82, содержанием S 0,61 вес. %, $n^{20}D$ — 1,4558, началом кипения — 166°, концом кипения — 290°) при —20°, обработкой комплексом, полученным р-цией $AlCl_3$ с изооктаном и содержащим 65% $AlCl_3$ и SO_2 в кол-ве 50% от объема дистиллата (кол-во $AlCl_3$ 2 *моля* на 1 *г-атом* S), достигнуто обессеривание дистиллата на 70%, $n^{20}D$ — 1,4490.
С. Розеноер

55415 П. Плумбитная очистка с применением воздуха и серы. Калиновский, Браун (Doctor process using air and sulfur. Kalinowski Mathew L., Brown Russell H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2739926, 27.03.56

При очистке нефтяных сернистых дистиллатов, кипящих в пределах 163—343° (лигроин, печное топливо), дающих положительную докторскую пробу, удаление меркаптанов и регенерация плумбитного р-ра происходит при обработке дистиллата обычным плумбитным р-ром в присутствии свободной S, необходимой для р-ции образования дисульфидов из меркаптанов, и кислорода воздуха для окисления PbS, образовавшегося при очистке, в PbO. Условия очистки: 66—80°, продолжительность контактирования 10—25 мин., кол-во свободной S 105—200% от теоретического, кол-во O_2 — 150—200%.
С. Розеноер

55416 П. Процесс экстрактивной кристаллизации. Феттерли (Extractive crystallization process. Fetterly Lloyd C.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 509530, 25.01.55

Экстрактивное фракционирование заключается в контактировании водн. р-ра мочевины при < 50° с водонерастворимой смесью органич. соединений (углеводородов, нефтяных фракций), содержащей ⩾ 1 органич. соединения нормального строения; при этом образуются комплексные соединения мочевины с органич. соединениями нормального строения в виде суспензии в водн. р-ре мочевины и жидкий водонерастворимый рафинат из части смеси, не образовавшей комплекса. Суспензию отделяют от рафината и нагревают до т-ры разложения комплекса. Мочевину снова растворяют в водн. фазе, отделяют выделившиеся органич. соединения нормального строения и повторно используют мочевину на образование комплексов со смесью органич. соединений.
Э. Левина

55417 П. Процесс обработки жидкости жидкостью. Баш (Liquid-liquid treating process. Basch Walter M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733187, 31.01.56

Для разделения минер. масел на более ароматич. и более парафинистые составляющие в нижнюю часть противоточной зоны (ПЗ) вводят масло, в верхнюю часть — относительно чистый фенол. В ПЗ поддерживают условия получения фазы рафината и фазы экстракта (ФЭ), причем ФЭ должна содержать < 8% масла. ФЭ отделяют и охлаждают до т-ры ниже кристаллизации фенола; кристаллы фенола отделяют, прессуют под давл. ~ 3,5 *кГ/см²* для удаления увлеченного масла, нагревом переводят в жидкое состояние и жидкий продукт вводят на экстрацию в точке ПЗ ниже ввода чистого фенола. Из ФЭ после удаления кристаллов отгоняют фенол, который поступает на экстракцию в верхнюю часть ПЗ. Процесс позволяет регенерировать кристаллизацией 40—60% фенола и понизить мощность перегонных установок.
А. Равикович

55418 П. Способ депарафинизации смазочных масел центрифугированием. Виллиг, Шток (Verfahren zum Entparaffinieren paraffinhaltiger Schmieröle mit Zentrifugen. Willig Erhard, Stock Werner) [Esso A.-G. Hamburg]. Пат. ФРГ 917864, 13.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3772 (нем.)]

При депарафинизации смазочных масел в охлажд. состоянии применяют конц. р-ры смазочного масла в р-рителе при соотношении масло : р-ритель 1 : 0,5. После отделения бо́льшей части парафинов отношение масло : р-ритель принимается равным 1 : 3. Центрифугирование проводится в 3 ступени. Н. Щеголев

55419 П. Способ выделения парафина из парафино-масляных смесей (Process for separating wax from wax-oil mixtures) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Англ. пат. 707136, 14.04.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 97 (англ.)]

Способ эффективной депарафинизации или обезмасливания парафино-масляных смесей заключается в том, что смесь диспергируется в водн. р-ре, содержащем поверхностноактивное в-во. Влияние воды в водн. р-ре регулируется, если необходимо, добавлением присадки, понижающей т-ру застывания, что дает возможность поддерживать смесь в жидком состоянии при т-ре депарафинизации. Затем смесь охлаждается до т-ры депарафинизации, чтобы получить водно-парафиновую фазу, которая и отделяется. З. Саблина

55420 П. Устройство для термической обработки парафинового гача. Клейнер (Vorrichtung zur thermischen Aufbereitung von Paraffingatsch. Kleiner Siegfried) [Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 922294, 13.01.55

Предлагается улучшение конструкции аппарата для термич. обработки парафинового гача, состоящего из большого числа конич. камер потения (КП) с наружным воздушным обогревом (соответственно охлаждением). Улучшение заключается в том, что отдельные КП, расположенные параллельно друг к другу, выполняются в виде прямоугольного плоского клина, при этом КП отделены друг от друга укрепляющими ребрами, которые служат направляющими поверхностями для циркулирующего в обогревательных простенках воздуха. Лобовые стенки КП снабжены боковыми фланцами, перекрывающими друг друга при монтаже блока, причем образуется непрерывная лобовая поверхность. Каждая лобовая стена КП снабжена патрубком, расположенным вблизи решетчатого дна, через который вводится пар для расплавления отпотевшего парафина. Каждая КП может быть извлечена из блока вытягиванием снизу вверх и заменена другой. Приводятся чертежи и описание частей аппарата. Б. Энглин

55421 П. Производство битума. Уилкинсон (Manufacture of asphalt. Wilkinson Clarence E.) [The Texas Co.]. Пат. США 2739951, 27.03.56

При произ-ве битума к нефтяным остаткам добавляют фенолформальдегидную смолу (5—10%), имеющую т-ру размягчения (по кольцу и шару) $< 149°$, в частности 77—110°. Смолу диспергируют в нефтяных остатках при т-ре, превышающей т-ры плавления этих продуктов. Горячую смесь продувают воздухом. Р-ция окисления в присутствии смолы дает коллоидальный продукт, в большей степени типа золя, а не геля, с повышенной стабильностью и улучшенной пробой на образование пятна. Из остатков парафинистых или асфальтово-парафинистых нефтей при добавлении смолы получают битум тех же качеств, как из асфальтового или асфальтово-циклического сырья без добавления смолы. С. Розеноер

55422 П. Способ конверсии углеводородов. Гаррис (Process suitable for converting primary hydrocarbons to secondary hydrocarbons. Harris Ford W.) [Fulff Process Co.]. Пат. США 2706210, 12.04.55

Способ получения газа, содержащего значительное кол-во C_2H_2, из углеводородных газов, более богатых H_2, нежели ацетилен, включает следующие ступени: а) получение газов сгорания в камере сгорания (КС) с т-рой $> 1650°$; б) инжекция в КС разбавляющего холодного газа, напр. водяного пара, в кол-ве, достаточном для понижения т-ры смеси газов (СГ), выходящих из КС, значительно ниже 1650°; в) пропускание СГ через открытые свободные каналы в теплопоглощающую (регенеративную) массу для получения СГ с однородной во всей массе т-рой; г) инжекция в СГ первичного углеводорода в таком кол-ве, чтобы т-ра полученной СГ была не ниже 1090°; д) пропускание конечной СГ через свободные каналы во вторую регенеративную массу и быстрое охлаждение ее до т-ры $> 480°$. З. Векслер

55423 П. Способ и генератор для получения низкокалорийного газа. Старк (Processes for the preparation of gas of low calorific value and gas producers or generators employed. Stark V.). Англ. пат. 734715, 3.08.55

Предлагается способ получения низкокалорийного газа из углеводородных газов (УГ). Смесь УГ с O_2 или воздухом и избытком пара постепенно подогревается в ряде ступеней, так чтобы увеличение объема не увеличивало скорости УГ выше 1 *м/сек*, прежде чем он достигнет катализатора. Р-цию проводят над катализатором типа NiO при т-ре 750—800°. Аппарат для проведения процесса представляет собой несколько концентрич. расположенных цилиндров (Ц), прикрепленных попеременно к нижнему и верхнему основаниям. Катализатор помещается в кольцевом пространстве между двумя наружными Ц. В пространстве между наружым Ц и окружающим его кожухом с огнеупорной футеровкой имеется горелка и выходная труба для продуктов сгорания. Исходный газ подается сверху через центральный Ц. Газы, получаемые после р-ции в зоне катализатора, направляются в моечную камеру, расположенную внизу аппарата. В линию получаемого газа, идущую от моечной камеры, можно добавлять богатый газ. Т-ра в стадии подогрева может регулироваться кол-вом катализатора, а т-ра в зоне р-ции — кол-вом воздуха или O_2 в исходной газовой смеси. Н. Лапидес

55424 П. Способ получения ненасыщенных углеводородов и кислородных соединений окислением углеводородных газов. Баруш, Пейн, Нью (Process for producing unsaturated hydrocarbons and oxygen compounds of hydrocarbons by oxidizing hydrocarbon gases. Barusch Maurice R., Payne Jack Q., Neu John T.) [California Research Corp.]. Пат. США 2706740, 19.04.55

Способ получения продуктов окисления алифатич. углеводородов (АУ) с 3—6 атомами С состоит в пропускании эквимолекулярной смеси АУ и O_2 через удлиненную реакционную зону (РЗ) при атмосферном давлении и т-ре 260—427°, с постоянной линейной скоростью ~ 10 *см/сек*, чтобы внутри РЗ возникла одна стабильная голубая светящаяся зона. Образовавшиеся продукты окисления выводят с потоком газов из светящейся зоны. Для получения C_2H_2 газовую смесь из АУ с 2—12 атомами С и O_2-содержащего газа пропускают через удлиненную РЗ при давл. 200—1000 *мм* и т-ре 204—538° с постоянной линейной скоростью > 2 *см/сек*, чтобы при этом внутри РЗ возникло не менее двух голубых светящихся зон. Продукты р-ции

удаляют из светящихся зон и из них извлекают C_2H_2.
А. Равикович

55425 П. Способ выделения ацетилена. Финнеран, Уобк (Process for recovering acetylene. Finneran James A., Woebcke Herman N.) [Hydrocarbon Research Inc.]. Пат. США 2741332, 10.04.56

Предложен способ выделения C_2H_2 в чистом виде из газа при малой его конц-ии и образующегося при высокотемпературном разложении углеводородов или при неполном их окислении кислородом. Газ промывают в первой абсорбционной зоне (I) парафинистым маслом при давл. 1—10,5 *ата* и т-ре от —1 до +38°; при этом удаляется не менее 90% ароматич. углеводородов, а также небольшая часть винилацетилена и диацетилена; в аналогичных условиях во второй ступени (II) маслом улавливается весь винилацетилен и диацетилен, а в третьей (III) — ацетилен с помощью селективного р-рителя (диметилформамида или третичного диметиламидофосфата). При получении C_2H_2 неполным окислением кислородом газ предварительно промывается водой. Расход сорбента в I 2, 3—4,5 (или 2,7—3,3) *л/м*³, во II — в 10 раз больше; в III—13,4—26,7 *л/м*³. C_2H_2, выделенный из селективного р-рителя, промывается лигроином для удаления метилацетилена. Дана схема. Н. Кельцев

55426 П. Ацетиленовый генератор. Чжэнь (Acetylene gas generators. Chen F. T.). Англ. пат. 715386, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i 351—i352 (англ.)]

Ацетиленовый генератор для ламп имеет водяную и карбидную закрытые камеры, сообщающиеся проходами. Вода через вентиль поступает в карбидную камеру, и выпуск образовавшегося ацетилена регулируется вентилем. Сифон соединяет низ водяной камеры с низом внешней воздушной закрытой камеры. Когда давление газа превысит определенную величину, вода вытесняется из водяной камеры в воздушную и возвращается обратно с падением давления. Может быть достигнуто постоянное освещение. А. Равикович

55427 П. Выделение сажи. Хедберг (Collection of carbon black. Hedberg Carl W. J.) [Research Corp.]. Канадск. пат. 517409, 11.10.55

Предложен способ выделения сажевых частиц из горячих газов, выходящих из сажевых печей, заключающийся в пропуске этих газов через: I — зону охлаждения, где они охлаждаются орошением и испарением воды; II — зону сухого выделения сажи, где отделяется главная масса сажевых частиц; III — зону влажного выделения сажи, где отделяется остаточная сажа в контакте с водой. Собираемый в зоне III сажевый шлам вводится в поток горячих газов в зоне I, где вода шлама быстро испаряется, а сажевые частицы возвращаются в поток охлажденного газа. В зоне II поддерживается т-ра выше точки росы охлажденного газа. Сажевый шлам перед вводом в зону I может концентрироваться и к нему могут добавляться малые кол-ва диспергирующих агентов. Способ применим также для выделения других твердых частиц, не растворимых в воде, суспендированных в горячих газах. Дана схема процесса. В. Кельцев

55428 П. Способ и аппаратура для получения сажи. Вильямс (Process and apparatus for making carbon black. Williams Ira) [J. M. Huber Corp.]. Канадск. пат. 513726, 14.06.55

Предложена печь для получения сажи термич. разложением углеводородов, имеющая камеру сгорания (КС) с плоскими входной и выходной стенками, отстоящими друг от друга на 0,25—2 расстояния между боковыми стенками (или 0,4—1 диаметра КС при цилиндрич. ее форме); в центре входной стенки имеется вводная труба для углеводородов, а вокруг нее, у боковых стенок КС, несколько горелок, направленных перпендикулярно к выходной стенке. В центре выходной стенки имеется отверстие, площадью 5—25% поперечного сечения КС, соединяющее КС с реакционной камерой, имеющей объем не $<45\%$ объема КС и поперечное сечение 5—100% поперечного сечения КС. Через горелки в КС вводится смесь горючего и O_2-содержащего газов, причем последний в кол-ве, обеспечивающем 90—125% O_2, требуемого для полного горения газового топлива; объемная скорость горючей смеси в КС 150—600 мин.$^{-1}$; горючая смесь направлена перпендикулярно к выходной стенке КС и продукты ее горения образуют турбулентный поток, ориентированный к центру выходного отверстия. Газообразные углеводороды (или их пары), поступая в КС, образуют расширяющийся конус по ее оси, основание которого примерно равно сечению выходного отверстия; у выходного отверстия этот конус сливается с турбулентным потоком продуктов горения. Поток поступает затем в реакционную камеру и далее на выделение сажи. Дана схема. В. Кельцев

55429 П. Аппарат для производства сажи. Глакснер (Apparatus for producing carbon black. Glaxner Daniel) [Columbis Carbon Co.]. Канадск. пат. 517549, 18.10.55

Предложен способ экранирования пламен горелок при канальном процессе произ-ва сажи. Экранирование осуществляется при помощи вертикальных плоскостей, расположенных по обе стороны газораспределительной трубки, несущей горелки, по всей ее длине. Эти продольные плоскости, несколько отогнутые в стороны над трубкой, имеют по 4 вертикальных прорези в каждой секции, не доходящие до их верхнего и нижнего краев; в эти прорези вставляются поперечные плоскости, плотно прилегающие к газораспределительным трубкам благодаря спец. выемкам. Дана схема. И. Рафалькес

55430 П. Способ приготовления моторного топлива из не- или плохо смешивающихся компонентов. Бойе, Кранепуль, Нёйман (Verfahren zur Herstellung eines Motortreibstoffes aus nicht oder schlecht mischbaren Komponenten. Boye Hans, Kranepuhl Erich, Neumann Fritz) [Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.-G.]. Пат. ФРГ 947346, 16.08.56

Компоненты топлива, как бензин и метиловый спирт (с добавлением воды или без нее), смешиваются в регулируемых кол-вах с помощью насоса, перед образованием рабочей горючей смеси с воздухом, причем смешивающий и нагнетающий плунжеры насоса приводятся в движение от одного кулачка. А. Равикович

55431 П. Топлива для двигателей внутреннего сгорания (Fuel charges for internal-combustion engines) [Thompson Products, Inc.]. Англ. пат. 708193, 28.04.54

Присадки к бензинам представляют собой продукты р-ции спиртов или фенолов с окисями алкиленов и имеют общую ф-лу $R_1-O(-R_2-O)_n-R_3$, где R_1 и R_3 представляют собой H, алкил, арил, аралкил или алкарил; R_2 представляет собой алкиленовый радикал, а n — величина >4. Топливо может содержать от 0,1 до 10 вес. % присадки и, кроме того, воду, одноатомный спирт и антидетонатор. Один из образцов присадки представляет собой продукт конденсации бутилового спирта с окисью пропилена или смесью окисей пропилена и этилена (соотношение реагирующих компонентов 1 : 2), присадки можно вводить в поток основного топлива как непрерывно, так и периодически с помощью автоматич. дозирующего приспособления, которое действует только тогда, когда двигатель работает при полном открытии дроссельного клапана. Вместе с присадкой может вводиться топливо следую-

щего состава: 30—90 вес. % одноатомного спирта (напр., метанола), 5—65 вес. % воды или высокооктановых углеводородов, антидетонатор, напр. тетраэтилсвинец, в кол-ве 0,03 до 3,96 *мл* на 1 *л* и (или) 5—20 вес. % монометиланилина, карбонила Fe или Ni, гликолей, бензола, фенолов или ксилидина. И. Шебло

55432 П. Амины и амиды как добавки к моторным топливам. Данкан, Лифсон, Хейуэрт (Amines and amides as anti-stalling additives. Duncan Gordon W., Lifson William E., Haworth Joseph P.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2706677, 19.04.55

Смесь углеводородов, выкипающая в пределах, характерных для бензина, и содержащая 0,2—0,5 об. % диметилформамида для предупреждения засорения бензоподачи. З. Саблина

55433 П. Процесс синтеза углеводородов (Process for the synthesis of hydrocarbons) [Koppers Ges., H.]. Англ. пат. 728543, 20.04.55

Предложен метод синтеза углеводородов из CO и H_2 с катализатором, суспендированным в масле. Синтез-газ и масло с различными скоростями, что достигается спец. впускным приспособлением, подаются в нижнюю часть реактора (колонна с отношением высоты к диам. 10 : 1) и проходят между вертикальными холодильными трубами, образующими несколько секций с самостоятельным входом и выходом охлаждающего агента. Если желательна различная конц-ия катализатора по высоте реактора, в каждой секции может быть применена дополнительная циркуляция масла. Можно вводить часть масла сверху реактора, чтобы удалить осадок катализатора со стенок. Реактор может быть расширен у верхнего конца. Масло освобождается от оставшегося газа и углеводородов и снова подается в цикл. Н. Лапидес

55434 П. Получение высших углеводородов. Фишер, Пихлер (Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen. Fischer Franz, Pichler Helmut) [Studien — und Verwertungs — G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 888240, 31.08.33

Получение высших углеводородов гидрированием CO осуществляется в присутствии Fe-катализатора, приготовленного термич. разложением Fe-соединений, напр. Fe-нитрата. Выход жидких и твердых углеводородов повышается, а срок действия катализатора (напр., активированного добавкой 0,25% K_2CO_3) удлиняется при обработке контакта CO-содержащим газом, напр. синтез-газом, при атмосферном давлении и т-ре 240—250°. Синтез проводится при 230—320° и 2—100 *атм*. При еженедельном повышении т-ры не более чем на 2—3° превращение CO + H_2 может сохраняться постоянным на одном и том же катализаторе в течение 0,5 года. Низкие т-ры синтеза позволяют применять при низких давлениях более простую аппаратуру для охлаждения водой. Г. Марголина

55435 П. Производство продуктов конденсации ацетилена с аммиаком (для ракетного топлива) (Method of producing nitrogenous condensation products from acetylene and ammonia) [Office National D'Etudes et de Recherche Aeronautiques]. Англ. пат. 736505, 7.09.55

Жидкое ракетное топливо получают пропусканием C_2H_2 и NH_3 при т-ре 350—400° над катализатором, содержащим U_3O_8. Продукт с пределами кипения 50—220° содержит: 13% диметиламина и пропиламина; 44,65% бутиламина и ацетонитрила; 2,67% триэтиламина и амиламина; 11,65% пиридина и пиррола и 22% гомологов пиридина и пиррола. Катализатор (обычно на носителе) готовят, обрабатывая р-р нитратов урана и алюминия, содержащий суспендированную инфузорную землю, аммиаком. Осадок промывают и сушат. Отработанный катализатор, содержащий UO_2, может быть окислен воздухом до U_3O_8. Н. Лапидес

55436 П. Композиция смазочного масла (Lubricating oil composition) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719633, 8.12.54

Эмульсионное масло состоит из минер. смазочного масла, небольшого кол-ва эмульгирующего агента, 0,5—25% хлорированного углеводорода или хлорированного фенола и щел.-металлич. соли бензойной, янтарной или салициловой к-т. В качестве хлорированных соединений применяются хлорированные нефтяные фракции, напр., смазочное масло и керосин, хлорированный парафин и церезин; хлорированный бензол, нафталин и фенол; гексахлорбензол, тетрахлорнафталин, гексахлорбутадиен, четыреххлористый углерод и пентахлорфенол. Эмульгирующими агентами могут быть растворимые в масле нефтяные Na-сульфонаты, соли щел. и щел.-зем. металлов жирных, смоляных и нафтеновых к-т и неионные детергенты. В качестве металлич. соли в состав композиции вводится бензоат калия. К минер. маслу можно добавлять до 1% S. В состав композиции могут быть введены изопропиловый спирт, диэтиленгликоль и силиконы. И. Шебло

55437 П. Смазочный состав. Таллп, Фаукс, Каттанео (Lubricating compositions. Talley Samuel K., Fowkes Frederick M., Cattaneo Alfredo G.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2715107, 9.08.55

Маловязкий смазочный состав для работы при низких т-рах, включающий большую часть масла с вязкостью 5,9 *сст* при 37,8° и 0,01—5,0 вес.% перфторорганич. соединения, представляющего собой алифатич. перфторкислоту или ее амид с 2—14 атомами C в молекуле, напр. перфторкаприловую к-ту (I) и/или ее амид (II). К составу, содержащему I, добавляют также 0,01—2 вес.% моющей присадки, напр. растворимого в масле сульфоната. К составу, содержащему 0,1—1 вес. % I или II, добавляют 0,01—2,0% противоизносной присадки, напр. фенолята или металлич. соли (Ca) продукта конденсации фенола с альдегидом (октилфенола с формальдегидом), в некоторых случаях в смеси с сульфонатом Ca. Е. Покровская

55438 П. Композиция смазочного масла. Нефф (Lubricating oil composition. Neff Loren L.) [Union Oil Co of California]. Пат. США 2736701, 28.02.56

Для приготовления концентрата (К) присадки, обладающей детергентными, противокоррозионными и противоизносными свойствами, масляный р-р (15—50%-ный) маслорастворимой металлич. соли (напр., щел. или щел.-зем. металла) алкилзамещ. фенолальдегидной смолы (АФС), в которой альдегид содержит не более 5 атомов C, нагревается до 163—204° и к нему прибавляется, в течение не менее 30 мин., водн. взвесь или р-р основного неорганич. соединения (ОНС), а именно: гидроокиси, карбоната или бикарбоната Ba, Sr, Na, K или Li, содержание ОНС во взвеси или р-ре 25—90%. Из реакционной смеси вода выпаривается и образуется маслорастворимый комплекс ОНС и соли АФС. Кол-во ОНС берется из расчета получения комплекса, содержащего 0,1—3 *экв* ОНС на 1 *экв* соли АФС. Смазочная композиция, содержащая 0,2—7% комплекса, получается смешением минер. масла и К. Смазочная композиция может также дополнительно содержать 0,1—5% детергентной присадки, типа маслорастворимых сульфонатов металлов или сульфонатов, полученных взаимодействием нефтяных сульфокислот и неорганич. основания (окиси, гидроокиси, карбоната или бикарбоната металла) с соотношением эквивалентов металл : сульфокислоты от 1,1 до 3, или 0,1 —5% противокоррозионной присадки, типа маслорастворимых тиофосфатов,

металлов, маслорастворимых солей органич. соединений слабокислого характера, не содержащих карбоксильной группы с константной ионизации менее 5×10^{-6}, или маслорастворимых молей P- и S-содержащих продуктов взаимодействия сульфида фосфора с углеводородами. П р и м е р: К смеси 500 *г* *трет*-октилфенола, 2580 *г* смазочного масла парафинового основания сольвентной очистки и 189 *г* $Ca(OH)_2$, нагретой до 80°, приливается в течение 15 мин. 291 *г* 40%-ного водн. р-ра CH_2O. Реакционная смесь нагревается до 174° и фильтруется под вакуумом через слой диатомовой земли. Фильтрат имеет щелочность 33,7 *мг* KOH и содержит Ca-соль *трет*-октилфенолформальдегидной смолы. К 500 *г* этого фильтрата при 171—176° добавляется в течение 1,5 часа при перемешивании смесь из 58 *г* $Ba(OH)_2$ и 25 *г* воды. Продукт р-ции фильтруется через диатомовую землю и полученный фильтрат имеет щелочность 50,6 *мг* KOH; он содержит комплекс $Ba(OH)_2$ и Ca-соли *трет*-октилфенолформальдегидной смолы, в котором на 1 *экв* Ca-соли приходится 0,5 *экв* $Ba(OH)_2$.

А. Равикович

55439 П. Масляная композиция (Oil Composition) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 161857, 25.03.55

Композиция минер. масла с мол. в. 2000—10 000 представляет собой смесь аддуктов из 1 моля галоидированного метана общей ф-лы XCX_3, где X — H ($\leqslant$1 атома), Cl или Br, со смесью минимум 2 молей эфира монокарбоновой к-ты общей ф-лы $CH_2 = CR\ COOY$ и $\geqslant$ 2 молей эфира дикарбоновой к-ты общей ф-лы $Y'OOC{\cdot}CR = CRCOOY'$, в которых R — H или CH_3, а Y и Y′— алкилы или алкоксилы $C_2 - C_8$.

Е. Покровская

55440 П. Загущенные минеральные масла (Thickened lubricating oil compositions) [Shell Refining & Marketing Co., Ltd]. Англ. пат. 736886, 14.09.55

Консистентную смазку (загущенное смазочное масло) (КС) изготовляют путем смешения гидрогеля неорганич. коллоида (НК) со смазочным маслом (СМ) и р-рителем (Р), обеспечивающим взаимное растворение масла и воды с образованием при подогреве однородной жидкой фазы, в случае необходимости под давлением. Сохраняя гомогенность жидкой смеси, удаляют дистилляцией воду (полностью или частично) и, если нужно, р-ритель. В качестве НК применяются естественные или синтетич. глины, напр. бентонитовые глины, различные окислы металлов, гидроокиси, сульфиды, силикаты сульфаты и хлориды или их смеси. Могут быть также применены кремнезем, окись алюминия, гидроокиси кремния или щел.-зем. металла и их смеси. В качестве СМ могут быть использованы минер. масла,напр. медицинское масло, брайтсток или другие смазочные масла и их смеси; синтетич. масла типа сложных эфиров фосфорных к-т, напр. триоктилфосфат, сложные эфиры алифатич. дикарбоновых оксикислот, напр. ди- (2-этилгексиловый эфир) себациновой к-ты и *бис*-(*изо*-октиловый эфир) адипиновой к-ты, полимеры окисей олефинов, полимеры гликолей, напр. триметиленгликоля и органо-силиконовые соединения. Примерами Р являются: спирты (напр., этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, амиловый, диацетоновый спирт, циклогексанол и метилциклогексанол); кетоны (напр., диэтилкетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, диизобутилкетон и дигексилкетон); простые эфиры (напр. диизопропиловый эфир, метил-*трет*-бутиловый эфир, метил-*трет*-амиловый эфир, дигексиловый эфир, диоктиловый эфир, дифениловый эфир и диоксан); сложные эфиры (напр., этилацетат, изобутират, ацетоуксусный эфир и метилпропионат); гликоли (напр., пропиленгликоль, бутиленгликоль и гексиленгликоль); дигликоли (напр., дипропиленгликоль и дибутиленгликоль); моноалкиловые эфиры гликолей, моно или диалкиловые эфиры глицерина, фенол, крезолы, амины (напр., алканоламины) и гетероциклич. основания (напр., пиридин и морфолин). Могут быть использованы смеси Р. В состав КС могут входить поверхностноактивные в-ва, вводимые на желаемой стадии процесса изготовления КС. Примером использованного в одном случае поверхностноактивного в-ва является продукт конденсации эпихлоргидрина с гидратом окиси аммония, превращенный частично в амид стеариновой к-ты. В качестве антиокислителя в один из образцов добавлен фенилбетанафтиламин. Для придания нужной структуры КС может подвергаться механич. обработке (перетирание).

Р. Ошер

55441 П. Процесс фосфоросернения (Phosphosulphurization processes) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 722268, 19.01.55

Углеводородный продукт, представляющий фракцию минер. масла, напр. дистиллатное или остаточное смазочное масло, предпочтительно брайтсток, или полимер одного и более углеводородов, полученных из указанных фракций, обрабатывается одним из сульфидов фосфора (P_2S_5, P_4S_6, P_4S_3, P_3S_6, P_4S_7), или их смесью, или же смесью элементарных P и S. Продукт р-ции без предварительного фильтрования и охлаждения взаимодействует при повышенных т-рах с углеводородом, имеющим не менее одной двойной связи,— алифатич., циклоалифатич., терпеновым или алифатич.-ароматич., напр., пропиленом, бутиленами, диизобутиленами, триизобутиленами, кодимером изобутилена и *н*-бутилена, фракциями крекинг-бензина, крекированным парафином, вязкими полимерами олефинов (напр., полибутиленом), циклопентеном, циклогексеном, бутадиеном, пентадиеном, изопреном, дипентеном, α-пиненом, β-пиненом, терпиноленом, Δ2,4(8)-*n*-ментадиеном, стиролом. Полученный таким образом продукт входит как меньшая часть в состав смазочного масла, большую часть которого представляет минер. смазочное масло. П р и м е р. Остаток нефти Пэнхэндль, деасфальтизированный пропаном, очищ. к-той, депарафинизированный и обесцвеченный с вязкостью 36 *сст* при 99° обрабатывается P_2O_5 при 218° и полученный продукт вводится во взаимодействие с дипентеном. Конечный продукт добавляется к базовому маслу для гипоидных передач в кол-ве 10%. В патенте приводятся свойства полученной смеси.

А. Равикович

55442 П. Смазочные материалы на основе ксантогеномолибдатов, применяющиеся при повышенных давлении и температуре. И ж е л ь, К у р т е л ь (Lubrifiants à base de xanthates molybdiques pouvant être utilisés à température et à pression élevées. H u g e l G e o r g e s, C o u r t e l R o b e r t) [Institut Francais du Petrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1099955, 14.09.55 [Chimie et industrie, 1956, **76**, № 3, 482 (франц.)]

Из водн. р-ра растворимого молибдата осаждают Na- или K-ксантогенатом с $\geqslant$6 атомами C ксантогеномолибдат. Подкисляют CH_3COOH до pH 4 и экстрагируют ксантогеномолибдат петр. эфиром или другим легколетучим углеводородом (пентаном, гексаном или гептаном).

А. Равикович

55443 П. Стабилизированный смазочный материал для сверхвысоких давлений. К о п п, М е н л и (Stabilized extreme pressure lubricant. K o p p H a r r y L., M a n l e y L e o W.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2704745, 22.03.55

Предложена смазочная композиция состоящая из очищ. минер. масла с добавкой 0,1—3,0 вес. % органич. S и N- содержащего соединения, представляющего собой 2-бензотиазил-N-N-диэтилтиокарбамилсульфид, 2-бензотиазил-N-N-дибутил-тиокарбамилсульфид, оксипентаметилен - тиокарбамил - диэтил - тиокарбамилсуль-

фид, *бис*-4-метилбензотиазилдисульфид, бензотиазил-N-бутилдисульфид или бензотиазил-*трет*-бутилдисульфид, и 1—20 вес. % нафтената Pb. Е. Покровская

55444 П. Смазка для зубчатых передач. Отто, Манли, Уайт (Gear lubricant. Otto Ferdinand P., Manley Leo W., White Ralph V.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Канадск. пат. 513180, 24.05.55

Композиции смазок для сверхвысоких давлений на основе минер. смазочного масла, содержащие 1—10% добавки, получаемой замещением части атомов Cl в хлорированном алифатич. продукте (напр., лигроине) на тиокарбонатную (А) или алкилксантогенатную группу (добавка должна содержать 25—40% Cl, 10—22% алкилксантогенатных или 7—22% тиокарбонатных групп), 0,1—3% дигидроабиетилового эфира яблочной к-ты (Б) и 0,1—1,5% продукта р-ции алкилфенола с P_2O_5 (В), напр. 3 молей ди-*трет*-амилфенола с 1 молем P_2O_5. Компоненты А, Б и В могут добавляться к смазочному маслу в виде концентрата, содержащего 76,9% А, 15,4% Б и 7,7% В, в кол-ве 1—15 вес. % концентрата на масло. М. Щекина

55445 П. Продукты полимеризации в качестве добавок к смазочным маслам. Остерхут, Банкс, Гласмайр (Perfectionnements apportés aux produits de polymérisation. Oosterhout Johan C. D., Banks Willis L., Glassmire William F.) [Texaco Development Corp.]. Франц. пат. 1079839, 2.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1212 (франц.)]

Новый продукт мономерной сополимеризации тетрамера пропилена и малеинового ангидрида и последующего его гидролиза применяется как добавка, предотвращающая коррозию к смазочным маслам парафинового или нафтенового оснований, напр. к турбинным или гидравлич. маслам. С. Гордон

55446 П. Присадка против вспенивания смазочных масел. Китлсон (Lubricating oil anti-foaming agent. Kittleson Allen R.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2724698, 22.11.55

В качестве ингибитора вспенивания минерал. масел предлагается азотсодержащий, вязкий полимер продукта конденсации эквимолекулярных кол-в этиленгликоля и ди-*трет*-бутоксидиаминосилана. При смешении их ~20° наступает бурная р-ция с выделением NH_3. По прекращении выделения основной массы NH_3 продукт можно нагревать при т-ре 80—90° в течение 6 час. Полученный продукт не растворим в масле, но в кол-ве 0,0001—1,0 вес. % дает с ним устойчивую дисперсию. З. Векслер

55447 П. Смазки для фрикционных передач. Кеммерер (Torque converter fluids. Kemmerer Harold R.) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 510399, 22.02.55

Смазка для фрикционных передач, не содержащая серы или галоидов и состоящая из: 1) 40—60 вес.% *трет*-бутилнафталинов (I), содержащих в среднем 1—4 заместителя на нафталиновый цикл, со средним индексом вязкости от —50 до —400, причем не менее 90% бутилнафталинов кипит при 200—500°/760 *мм*, 60—40 вес. % минер. трансформаторного масла (ТМ), 1—4 вес. % трикрезилфосфата (II) и 0,1—4 вес % 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезола; 2) 25—75 вес. ч. I, 75—25 вес. ч. ТМ, 1—10 вес. % (от ТМ) триарилфосфатов (III) и 0,1—10 вес. % (от ТМ) *трет*-алкилмонооксифенола; 3) 25—75 вес. I, 75—25 вес. ч. минер. смазочного масла (СМ) с вязкостью 0,005—0,206 *ст* при 38° и 1—10 вес. % (от СМ) II, 4) *трет*-алкилнафталинов IV, содержащих в среднем 1—4 заместителя, каждый из которых имеет 4—12 атомов C, со средним индексом вязкости от —50 до —400, причем не менее 90% алкилнафталинов кипит при 200—500°/760 *мм*, 1/3—3 вес. ч. (на 1 ч. IV) СМ и 1—10 вес. % (от СМ) III. М. Энглин

55448 П. Консистентная смазка, загущенная мылом щелочного и солью щелочноземельного металлов. Моруэй (Complex alkali metal soap-alkaline earth metal salt thickened grease composition. Morway Arnold J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат США 2719122, 27.09.55

Составы и способы приготовления консистентных смазок, отличающихся высокой т-рой каплепадения (170—221°), механич. стабильностью, нерастворимостью в воде и хорошей консистенцией при малом кол-ве загущающих агентов. В качестве основы используется минер. масло (напр., с $\eta_{99} = 9$ *сст*) или сложный эфир алифатич. двухосновной к-ты (напр., ди-2-этилгексилсебацинат), загущенные мылом щел. металла и насыщ. жирной к-ты C_{12} — C_{22} (напр., Li-стеарат или Li-соль к-т гидрированного рыбьего жира) и солью щел.-зем. металла одноосновной карбоновой к-ты C_1— C_5 (напр., Ca-акрилат или ацетат), взятых приблизительно в эквимолекулярном соотношении прибавляемых в кол-ве 4—30 (лучше 5—15)% к базовому маслу. В качестве ингибитора окисления добавляется 0,5—2% фенил-α-нафтиламина. Минер. масло (~1/3 требуемого кол-ва) нагревается при размешивании с жирной к-той при 66° до ее полного растворения, нейтрализуется водн. р-ром LiOH и обезвоживается при нагревании до 135—175°. К смеси добавляется сухой порошкообразный Ca-ацетат, нагревается до 243°, затем добавляется остальное масло и смесь при перемешивании охлаждается до т-ры <120°. В. Щекин

55449 П. Эмульгируемые масла (Emulsifiable oils) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 721313, 5.01.55

Эмульгируемая масляная композиция содержит керосин и небольшое кол-во фосфо-осерненного углеводорода (У). Последний представляет собой масляные фракции, как брайтсток, более низковязкое смазочное масло, парафин, а также олефин, полимерный олефин, диолефин, ароматич. или алкилароматич. У либо терпен, как дипентен или α-пинен. У могут быть фосфоосернены путем взаимодействия с сульфидом P, как P_2S_3, P_2S_5, P_4S_3 или со смесью S и P. Соответствующие эмульгирующие агенты также могут добавляться к композиции, как растворимые в масле нефтяные металлсульфонаты и нафтенаты. В примере эмульсия готовится из 54,5% керосина, 0,5% обработанного P_2O_5 брайтстока и 45% воды. Указываются также композиции, состоящие из нефтяных фракций таких, как лигроин или минер. смазочное масло, и небольшого кол-ва фосфо-осерненного органич. компонента. Г. Марголина

55450 П. Смазочные составы, применяемые при обработке металла (Metal working lubricating compositions) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 721526, 5.01.55

Смазочные составы содержат водн. основу и водорастворимое или диспергируемое в воде неионное поверхностноактивное в-во, отвечающее ф-ле: $RO-(C_2H_4O)_a-(C_nH_{2n}O)_b-(C_2H_4O)_c-R$, где *a*, *в* и *c* — целые числа, *n* — целое число >2 и R — водородный атом, неароматич. углеводородный радикал или ацильная группа, водорастворимый нитрит, водорастворимое органич. буферное в-во и водорастворимый алифатич. спирт, эфир или амин. Примеры поверхностноактивных в-в: а) продукт р-ции 60% полиоксипропиленгликоля и 40% окиси этилена, его монопропиловый и монобутиловый эфиры и его сложные моноэфиры стеариновой, лауриновой и олеиновой к-т; б) продукт р-ции 70% полиоксипропиленгликоля и 30% окиси этилена. В качестве нитритов применяют: неорганич. нитриты Na, K, Li, Ca и Ba и органич. нитриты: бензилтриметиламмония, ди-

бензиламмония, 3,3,5-триметилциклогексиламмония, циклогексиламмония, β-фенилэтиламмония, метилизобутилкарбаммония, ди-циклогексиламмония и диизопропиламмония. Буферными в-вами являются щел. и щел.-зем. соли металлов низкомолекулярных алифатич. карбоновых. к-т,напр. ацетаты, цитраты и тартраты. В качестве сольватирующих в-в применяют моноалкиловые эфиры гликолей: этилен-, пропилен-,диэтилен-, дипропилен-, диизобутиленгликоля и др., глицерин, гексиленгликоль, децилен-, цетиленгликоли, дипропилен-, дибутилен-и диамиленгликоль; этиламин, моно-, ди-и триэтаноламины и др. Возможно присутствие низкомолекулярных альдегидов, нитробензола и присадок против вспенивания типа силиконовых полимеров. Р. Ошер

55451 П. **Смазка, применяемая при горячей штамповке металлов, или сплавов с высокой температурой плавления, которые трудно прессуются, в частности железа и стали** (Method of extrusion of metals and alloys of highmelting point which are difficult to press, more especially iron and steel) [Böhler & Co., A.-G., Geb.]. Англ. пат. 726917, 23.03.55

Смазка состоит, по крайней мере, из одного тонко измельченного твердого в-ва (I), обладающего анизотропными механич. свойствами, которое не плавится, но может размягчаться при т-ре штамповки, суспендированного в неорганич. в-ве (II), имеющем т-ру плавления ниже, чем т-ра штампа и вытяжного цилиндра, и т-ру кипения выше или равную т-ре обработки металла. В качестве I, составляющего 20—90% смазки, применяется слюда, графит илисернистый молибден, в качестве II — одно из следующ их в-в или их смеси: NaOH, KOH, цианиды или хроматы щел. металлов. II кипит >1050° и плавится<600°. М. Энглин

55452 П. **Смазка при производстве точных отливок** (Precision casting methods) [Rolls — Royce, Ltd]. Англ. пат. 714866, 1.09.54

При отливке по способу выплавления парафина между парафиновой моделью и формой вводится смазка (С), состоящая или полученная из полиалкиленгликоля. Такие С выпускаются под маркой «Укон». С может быть растворимой в воде и может включать (а) ингибитор ржавления, напр., Na-нитрит или Na-бензоат, (б) в-во, повышающее прочность пленки и способствующее лучшему растеканию парафина по форме, напр. стеариновую к-ту, растворенную или эмульгированную в С, и (в) смачивающее в-во, напр., фосфат или олеат триэтаноламина или морфолин. С может наноситься щеткой, погружением или разбрызгиванием. А. Равикович

55453 П. **Способ получения антикоррозийного состава из отходов депарафинизации минеральных масел. Шинагель, Клюдач** (Sposób otrzymywania mieszanki antykorozyjnej z pozostałości po odparafinowaniu olejów mineralnych, tak zwanego gaczu lub petrolatum. S z y n a g e l R a u l, K l u d a c z B o l e s ł a w) [Przedsiębiorstwo Państwowe Rafineria Nafty Glinik Mariampolski]. Польск. пат. 37693, 30.07.55

Антикоррозийное покрытие, наносимое на поверхность металла, предложено получать из отходов депарафинизации минер. масел, которые расплавляют при т-ре ~85°, добавляют цилиндровое масло и в качестве ингибитора моно-, ди-или триэтаноламин либо их смесь. П р и м е р. К 95 вес. ч. отходов, расплавленных при 80°, добавляют 4,75 вес. ч. цилиндрового масла и после тщательного перемешивания — 0,25 вес. ч. ингибитора. К. З.

55454 П. **Состав и приготовление содержащих мыла смазочных материалов и (или) композиций для поверхностных покрытий** (Soap-containing lubricants and/or surface coating compositions and the preparation thereof) [Baker Castor Oil Co.]. Англ. пат. 719227, 1.12 54

Указанные материалы, приготовляются из в-ва, способного образовывать металлич. мыла, и эфира алифатич. к-ты и одноатомного спирта, кипящего ниже 103°, при повышенной т-ре и в присутствии неомыляемого смазочного материала и (или) базового компонента для поверхностных покрытий. Эфиры могут быть получены из спиртов, имеющих 1—5 атомов С, и к-т, имеющих не менее чем 9 атомов С. Соединения, способные образовывать металлич. мыла, представляют собой гидроокиси, окиси, карбонаты или ацетаты Li, Na, K, Pb, Cs, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg,Al, Sn, Pb, Cr, Mn, Co или Ni. Смазочные материалы или материалы для поверхностных покрытий представляют собой минер. масла, нефть, озокерит, хлорированные ароматич. углеводороды, хлорированные простые ароматич. эфиры или жидкие полиорганосилоксаны, в частности указываются: парафин, микрокристаллич. парафин, хлорированный дифенил, хлорированный дифенилоксид или полимеры диметил-, диэтил-,этилфенил- или метилфенил силиконов. Составы представляют собой жидкие смазочные масла или консистентные смазки и могут быть приготовлены периодич. или непрерывным методом. К полученным составам можно добавлять фенилендиамин, а также воду. Воду, напр. добавляют к консистентным смазкам, загущенным Ca мылом. И. Шебло

55455 П. **Жидкость для гидравлических передач. Хейсиг, Мерфи** (Hydraulic transmission fluid. H e i s i g T h e o d o r e C., M u r p h e y R o b e r t L.) [The Texas Co.]. Пат. США 2710842, 14.06.55

Жидкость, имеющая вязкость 7,5—10,5 *сст* при 99°, индекс вязкости ⩾150 и т-ру застывания не выше —37,5°, состоит из следующих компонентов (в вес. %): 1) 91—95% дистиллатного смазочного масла парафинового основания, имеющего вязкость 13,3—20,7 *сст* при 38°,индекс вязкости 70—95и содержащего столько твердого парафина, чтобы т-ра застывания масла не превышала—9—4°; 2) 0,87—2,25% сополимера сложного эфира метакриловой к-ты, имеющего мол. в. 10 000—20 000 и общую ф-лу: $[(-CH_2-C(CH_3)(COOR)]_n$, где R — представлен на 40—60% лаурилом и на 60—40% октилом; 3) 1,0—2,25% сополимера эфира метакриловой к-ты той же общей ф-лы и мол. веса, в котором R представлен на 30—70% цетилом, на 45—10% лаурилом и на 45—10% октилом; 4) 2,0—4,0% сульфированного спермацетового масла; 5) 0,4—4,0% додецилдитиофосфата бария; 6) 0,1—0,4% Na-соли нефтяных сульфокислот; 7) 50—200% концентрата силиконового полимера. И. Р.

55456 П. **Тормозные жидкости. Дитрих, Веттер** (Bremsflüssigkeiten. D i e t r i c h W i l h e l m, W e t t e r F r i t z) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 926927, 25.04.55

Тормозные жидкости (ТЖ) для гидравлич. системы, представляющие не содержащие воды смеси ~30 вес. % этиленгликоля и ~70 вес. % низкомолекулярных алкиловых эфиров диэтиленгликоля, к которым добавлены присадки, значительно улучшающие смазочную способность. В качестве последних могут быть использованы полигликоли или соответствующие тиополигликоли или их алифатич. и ароматич. эфиры с мол. в. > 250. Для улучшения свойств ТЖ к ним добавляются растворимые соединения, обладающие буферным (амортизационным) воздействием, в таком кол-ве чтобы готовая ТЖ имела pH в пределах 6,5 и 9,0, предпочтительно 6,8—8,2. Полученные ТЖ имеют хорошие вязкостные и низкотемпературные свойства, не вызывают коррозии и вследствие того, что не содержат воды, хорошо смешиваются с касторовым маслом и другими растительными и животными маслами. П р и м е р ы. 1. 30 ч. этиленгликоля смешивают с 70 ч. моноэтилового эфира диэтиленгликоля и к полученной смеси добавляют 10% полиэтиленгликоля с мол. в. 600. Полученная жидкость имеет сма-

зочную способность, оцениваемую на четырехшариковом аппарате по Берлаге в 150—160 *кг*; 2. К 90 ч. смеси (по п. 1) добавляют 10 ч. бутилполигликолевого эфира с мол. в. 382 и 1,5 вес. % буры. Полученная жидкость имеет pH 7,4 и смазочную способность по Берлаге 150—160 *кг*. Вместо буры могут использоваться другие растворимые неорганич. и органич. соединения с буферным воздействием, как, напр., соли фосфорной, бензойной, борной угольной к-т, фенилглицина, соли этих к-т с органич. основаниями (фосфаттриэтаноламмония).
Б. Энглин

См. также: Нефтехимия в Японии 56130. Определение: S в нефтях и нефтепродуктах 54743. Определение типов углеводородов в нефтепродуктах 54718. Анализ нефтепродуктов: определение S 54743; определение связанного Cl 54744. Получение этилена и ацетилена 55457. Нефтехимич. произ-ва 54456. Коррозия оборудования нефтяной пром-сти 56584, 56607, 56610, 56611, 56613

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

55457. **Получение этилена и ацетилена. Печь Копперс-Хаша. Фарнсуэрт, Мейнс, Мак-Герл, Брец** (Ethylene and acetylene production. Koppers-Hasche furnace. Farnsworth J. F., Manes Milton, McGurl G. V., Bretz G. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, № 8, 1517—1522 (англ.)

Для получения этилена и ацетилена по методу регенеративного термич. крекинга углеводородов сконструирована печь Копперс-Хаша, прямоугольного поперечного сечения, опытный образец которой имел длину 5,5*м*, ширину 52 *см* и высоту 56,5*см*. Внутри печи устроен длинный прямоугольный канал (ширина 11,5 *см* и высота 12 *см*), заполненный 8 слоями пластин ребристой регенеративной насадки (длина и ширина пластин 11,5 *см*, толщина 1,5 *см*). В середине этого канала оставлено незаполненное насадкой топочное пространство, в котором производится сжигание горючих газов. Процесс состоит из двух основных чередующихся стадий: фазы нагрева (1-я) (~30 сек.) и фазы крекинга (2-я). В 1-й фазе горючий газ подается в топочное пространство и сжигается с воздухом, вводимым при 150° с одного конца канала; продукты сгорания выводятся с другого конца канала при 815—1040°. Во 2-й фазе углеводороды вводятся в канал в противоположном направлении. Между 1-й и 2-й фазами остаток газов в печи вымывается короткой продувкой паром. Сообщаются материалы опытов на этой печи по получению этилена и ацетилена из различных газов. Так, при крекинге природного газа, проведенном при 1340° и 0,7 *ати*, достигнуто превращение 57,2%, выход C_2H_2 20%; аналогично при крекинге технич. пропана (94,2% C_3H_8) достигнуто: при 1010° и 1,05 *ати* превращение 87,8%, выходы C_2H_4 34,3%, C_2H_2 2,1% и C_3H_6 8,4%; при 1240° и 1,05 *ати* превращение 99—100%, выходы C_2H_4 32,6% и C_2H_2 16,1%; при 1345° и 0,63 *ати* превращение 98—100%, выходы C_2H_4 13,4% и C_2H_2 28,3%; при крекинге этана при 955° и 1,05 *ати* достигнуто превращение 83,9%, выходы C_2H_4 50,7% и C_2H_2 4,1%.
В. Уфимцев

55458. **Нефтехимические процессы. II. Производство водорода из легких фракций нефти. III. Производство ацетилена. Шервуд** (Petroleum chemical processes. II. Production of hydrogen from petroleum sources. III. The production of acetylene. Sherwood P. W.), Petroleum, 1955, 18, № 8, 296—300, 310, 1956, № 4, 135—139 (англ.)

Часть II, Краткое описание промышленных методов произ-ва H_2 из легких углеводородов (CH_4) неполным окислением и конверсией с водяным паром.

Часть III. Обзор применения и получения C_2H_2 из CH_4, C_2H_6 и других низших углеводородов нефти. Рассмотрены способы частичного сожжения CH_4, термич. крекинга и электрич. пиролиза нефтяных газов, а также способы очистки получаемого C_2H_2 (адсорбцией в воде или селективном органич. р-рителе, напр. диметилформамиде, и гиперсорбцией). Часть I см. РЖХим, 1956, 48212.
В. Уфимцев

55459. **Хлорирование алифатических углеводородов. Лонджаве** (La clorurazione degli idrocarburi alifatici con cloro elementare. Longiave Carlo), Chimica e industria, 1954, 36, № 9, 693—698 (итал.)

Краткий обзор р-ций хлорирования насыщ. и ненасыщ. алифатич. углеводородов и их промышленное осуществление. Библ. 55 назв.
В. Щекин

55460. **Парофазная гидратация бутена-2 до бутанола-2. Дейл, Слепцевич, Уайт** (Vapor phase hydration of 2-butene to 2-butanol. Dale C. B., Sliepcevich C. M., White R. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 913—918 (англ.)

Наиболее активным из испытанных катализаторов гидратации является таблетированный катализатор из смеси H_3BO_3 и H_3PO_4 в мол. соотношении 1 : 1,1 без носителя; его существенным недостатком является малая устойчивость. Близкой активностью обладает катализатор из H_3BO_3 и H_3PO_4 в мол. соотношении 1 : 2,3 на силикагеле (96,5—98,1% SiO_2), а затем из той же смеси на глиноземе (81% Al_2O_3); последний катализатор является наиболее устойчивым. Равновесное превращение при мол. соотношении бутена-2 к водяному пару 0,19 при применении катализатора $H_3BO_3 + H_3PO_4$ на силикагеле составляет 64%, а той же смеси на глиноземе 47%. Теоретически вычисленная величина превращения была достигнута или превышена в некоторых опытах при 340 и 477 *ат* при мол. соотношении бутена-2 к пару ниже 0,1. Поэтому правило парц. давления Леви, вероятно, не приложимо для столь высоких конц-ий пара вблизи его критич. т-ры. Реактор, печь и регулирующая аппаратура успешно работали на протяжении ~700 рабочих часов при т-ре до 570° и давлении до 680 *ат*. Однако реактор из нержавеющей стали 19—9 W-MO пришлось футеровать Cu, вследствие коррозии под действием H_3PO_4.
В. Уфимцев

55461. **Окись этилена. Джослин, Стил** (Ethylene oxide. Joslin R. M., Steele A. B.), Chem. and Engng News, 1955, 33, № 49, 5311—5316 (англ.)

Краткий обзор способов получения окиси этилена и продуктов, получаемых из нее — диэтиленгликоля, полиэтиленгликоля, этиленхлоргидрина, акрилонитрила, этаноламинов, гликолевых и алкилфенилполигликолевых эфиров и изделий на их основе. Приведены цифры и диаграммы, характеризующие размеры произ-ва окиси этилена и некоторых из указанных продуктов в США в 1954 г.
Я. Кантор

55462. **О значении адипиновой кислоты и ее получение из циклогексана. Шервуд** (Why adipic acid is important now and how it's made from cyclohexane. Sherwood Peter W.) Petrol. Pross., 1956, 11, № 5, 74—79 (англ.)

Обзор методов произ-ва адипиновой к-ты и областей ее применения. Библ. 18 назв.
А. Равикович

55463. **Получение гуанидина из мочевины, двуокиси серы и аммиака под давлением. Буавен** (Preparation of guanidine from urea, sulphur dioxide, and ammonia under pressure. Boivin Jean L.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 827—838 (англ.)

Гуанидин (I) с выходом 80% получают взаимодействием мочевины, SO_2 и NH_3 в мол. соотношении 1 : 3 : 7

(1 : 3 : 9) под давлением. При этом ~1/3 SO_2 восстанавливается в элементарную S, которую отделяют фильтрованием. Фильтрат, после упаривания, дает с разб. HNO_3 гуанидиннитрат (выход 73% при мол. соотношении I : HNO_3 = 1 : 1,35). С повышением т-ры до 265° (давл. 14 *am*, нагрев 1 час) выход I повышается, достигая 81%; при ⩾275° выход I падает за счет образования меламина, выход которого при 305° достигает 44% (42% I). С повышением т-ры повышается и скорость р-ции (при 275°/14 *am* оптимальный выход I в 82% достигается за 30 мин.), однако при 305° оптимальный выход весьма низок. Конц-ия мочевины в 0,1 моля (при 275°/14 *am* и нагреве 1 час) является наилучшей: выход I составляет 74%. При более высоких конц-иях выход I падает, а при конц-ии ⩾0,2 моля образуются значительные кол-ва меламина, и значительная часть мочевины остается непрореагировавшей. Выход I повышается и с увеличением кол-ва SO_2, но при этом увеличивается кол-во элементарной S (до 33%); при значительном избытке SO_2 (0,4 моля на 0,1 моля мочевины) выход I понижается. Почти постоянный выход I в размере 80% получается при 275°/14 *am*, продолжительности р-ции 30 мин. и мол. соотношении $CO(NH_2)_2 : SO_2 : NH_3$ = = 1 : 3 : 9. По предложенному механизму р-ция образования I протекает в 2 фазы: в 1-й фазе образуется NH_4-сульфаминат $3SO_2 + 4NH_3 \rightarrow 2NH_2SO_3NH_4 + S$; во 2-й фазе р-ция протекает по ур-нию: $CO(NH_2)_2 + 2NH_2SO_3NH_4 \rightarrow H_2NC(=NH)NH_2 \cdot NH_2SO_3H + (NH_4)_2SO_4$. Изменение давления в пределах 4,9—195 *am* не оказывает влияния на выход. Я. Кантор

55464. Промышленное производство нитропарафинов. **Шервуд** (La fabrication des nitroparaffines au stade industriel. Sherwood Peter W.), Chimie et industrie, 1956, 76, № 1, 85—86 (франц.; рез. англ.)

Краткое сообщение о методах и аппаратуре, применяемых для произ-ва нитрометана, нитроэтана, 1-и 2-нитропропанов, которые служат в качестве р-рителей эфиров целлюлозы и виниловых смол, для каучуковых латексов и других материалов. Б. Шемякин

55465. Частичное окисление пропана. Выделение перекиси водорода из продуктов реакции. Саттерфилд, Вильсон, Стейн, Купер [(Partial oxidation of propane). Separation of hydrogen peroxide from the products. Satterfield Charles N., Wilson Robert E., Stein Theodore W., Cooper Dale O.], Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 1007—1010 (англ.)

Рассмотрены 3 способа извлечения H_2O_2 из продуктов окисления C_3H_8: 1) дробная конденсация продуктов окисления; 2) выделение органич. компонентов перегонкой; 3) перевод H_2O_2 в CaO_2 и обратный перевод CaO_2 (после отделения) в H_2O_2. По 1-му и 2-му способу результаты получены неудовлетворительные. Хорошие результаты получены по 3-му способу — осаждение H_2O_2 в виде CaO_2 с помощью $Ca(OH)_2$ при ~0° и обработка шлама CaO_2 углекислотой, в результате чего образуется H_2O_2 и $CaCO_3$, который после обжига и гашения возвращают на стадию осаждения. По этому способу >90% H_2O_2 может быть извлечено из смеси CH_3CHO — H_2O_2 даже после контакта ее с $Ca(OH)_2$ в течение нескольких часов. Данные по 3-му способу имеются в пат. США 2614156, 21.10.52. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 26194. Я. Кантор

55466. Промышленное применение некоторых производных абиетиновой кислоты. Мецль (Průmyslová využiti některých derivátů skupiny kyseliny abietové. Metzl Karel), Chem. průmysl, 1956, 6, № 1, 40 (чешск.)

55467. Этил- и изопропилбензол. I, II. Шервуд (Äthyl- und Isopropylbenzol. I, II. Sherwood P. W.), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 1, 27—30; № 3, 154—156 (нем.)

Описаны промышленные способы изготовления этилбензола (I) и изопропилбензола (II) и получения стирола из I и фенола из II. Э. Тукачинская

55468. Реакция конденсации с формальдегидом. I. Реакция между бензамидом, сульфаминовой кислотой и формальдегидом. Танимото, Ода (Joint reaction by formaldehyde. I. Joint reaction between benzamic and sulfamic acid. Tanimoto Shigeo, Oda Ryohei), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 942—943 (японск.)

Проведена р-ция между бензамидом (I), сульфаминовой к-той (II) и $(CH_2O)_n$(III) с целью получения продукта присоединения согласно ур-нию $C_6H_5CONH_2 + CH_2O + NH_2SO_3H = C_6H_5CONHCH_2NHSO_3H$. Эквимолярные кол-ва I и II и 1,5 эквивалента III обрабатывали при 60—85° в течение 3—4 час. в присутствии 75—150 *мл* 60—99,5%-ной H_2SO_4, выливали на лед, фильтровали и высаливали; полученный продукт присоединения (N 10,91%, SO_3Na 41,02%) представляет собой белый порошок (из C_2H_5OH). Самый высокий выход (20—23%) получен при 70—75° в течение 3 час. в присутствии 150 *см*³ 99,5%-ной H_2SO_4.

Chem. Abstrs., 1955, 49, № 10, 6878 Katsuya Inouye

55469 П. Способ выделения ацетилена из бутадиена. Кестнер, Кофельдт, Эйбанк (Procédé d'enlèvement d'acétylène d'un courant de butadiène. Kestner William N., Kohfeldt Walter C., Eubank Samuel B.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1094469, 20.05.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 970 (франц.)]

Селективную абсорбцию углеводородов ряда ацетилена (I), содержащих миним. кол-во бутадиена (II), производят р-рителем, содержащим соли одновалентной Cu; практически не поглотившийся II отделяют от р-ра. Содержащий I и незначительное кол-во II р-р переводят в зону десорбции II, который удаляют в условиях, не позволяющих I полимеризоваться, и отделяют I, не допуская полимеризации его в р-рителе. Е. Покровская

55470 П. Производство галоидопроизводных (Production of organic halogen compounds) [Imperial Chemical Inds, Ltd]. Англ. пат. 738289, 12.10.55

Доп. к англ. пат. 695811 (РЖХим, 1955, 19791). Фторсодержащие органич. в-ва получают действием ClF на ненасыщ. галоидуглероды (где часть атомов галоида может быть F) при 90—180°. Твердые галоидуглероды (напр., октафторнафталин, гексахлорбензол, декахлордифенил или их смеси) реагируют с ClF при 100—180° будучи предварительно суспендированы в галоидсодержащем жидком в-ве, полученном действием на ароматич. галоидуглерод либо ClF либо ClF_3 или в смеси соединений, полученных этими способами. Жидкие галоидуглероды (напр., гексахлорбутадиен) реагируют с ClF в отсутствие разбавителя при 90—115°. Л. Герман

55471 П. Способ превращения моно- или дихлордифторметана в соединения с меньшим содержанием галоида. Мак-Гру, Прайс (Verfahren zur Umwandlung von Mono- oder Dichlordifluormethan in halogenärmere Verbindungen. McGrew Frank Clifton, Price Edward Hector) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 940704, 22.03.56

Смесь $CHClF_2$ или CCl_2F_2 с насыщ. низшим алифатич. углеводородом (напр., CH_4) нагревают до 400—1000° (550—850°), в присутствии металлич. катализатора (Cu, Pt, Rh) или без него. Напр., из CCl_2F_2 и CH_4 (объемное, соотношение 3 : 2,44) при 770—810° и времени контакта 2,7 сек. получают 75,1% CCl_2F_2, 3,7% $CHClF_2$, 16,5% $CF_2=CH_2$, 1,7% CF_3Cl, 2,6% $CH_2=CHF$ и

0,5%. пр При тех же условиях в присутствии катализатора (90% Pt + 10% Rh) получают 66,3 % CCl_2F_2, 1,5% $CF_2 = CF_2$, 6,8 % $CHClF_2$, 19,9% $CF_2 = CH_2$, 2,7 % CF_3Cl, 2,8 % $CH_2 = CHF$. Б. Дяткин

55472 П. Очистка фторуглеродов. Пармели (Purification of fluorocarbons. Parmelee Howard Maurice) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2738371, 13.03.56

Метод понижения содержания Н в насыщ. ациклич. или алициклич. фторуглеродах, содержащих 5—25 атомов С, заключается в обработке фторуглерода при 20—150° безводн. N-содержащим основанием (аммиак или насыщ. первичные и вторичные алифатич. моноамины и диамины с числом атомов С не более 10 и т. кип. >25°) и в последующем разделении смеси. Лучшие результаты получаются при соотношении 0,25 вес. ч. амина на 1 вес. ч. фторуглерода. При р-ции выпадают кристаллы NH_4F или фторгидрата амина, которые растворяют небольшим кол-вом воды. 100 *г* фторированного масла, кипящего в диапазоне 49—130°/10 *мм*, содержащего 0,024% Н, кипятят 0,5 часа со 100 *мл* *н*-бутиламина, дают отстояться, выпавшие кристаллы отфильтровывают, фторуглеродный слой экстрагируют бутиламином, промывают дистил. водой, 2 раза по 250 *мл* 10%-ной H_2SO_4, один раз 5%-ным водн. р-ром Na_2CO_3 и опять дистил. водой, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют при 4 *мм*. Очищ. продукт содержит 0,01% Н. 25 *мл* перфтордиметилциклогексана, содержащего 0,035% Н, встряхивают с 25 *мл* *н*-бутиламина, оставляют на ночь при ~20° растворяют кристаллы, добавляя 10 *мл* воды, фторуглеродный слой отделяют, промывают водой, 50 *мл*, 50%-ной H_2SO_4, перегоняют над 80%-ной H_2SO_4 и сушат $CaCl_2$, в очищ. продукте содержится 0,005% Н. Также успешно для очистки можно применять дибутиламин, диэтиламин, этилендиамин, гексаметилендиамин. Этим способом могут быть также очищены перфтор-*н*-гептан, перфторметилгексан, перфтордиметилпентан, перфтор-2,2,3-триметилбутан, перфтор-2,2,4-триметилпентан, перфторгексадекан, перфторметилциклогексан, перфтордиметилциклогексан, перфтор-1,3,5-триметилциклогексан, а также перфторированные полициклич. углеводороды. Фторуглероды, обработанные указанным методом, содержат максим. 0,01% Н, что устраняет их корродирующие свойства. И. Дорман

55473 П. Гидролиз растворов диэтилсульфата. Бэннон, Моррелл (Dilution and hydrolysis of diethyl sulfate solutions. Bannon Lewis A., Morrell Charles E.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 508206, 14.12.54

Непрерывный процесс получения этанола (I) гидролизом р-ра диэтилсульфата (II), получаемого р-цией C_2H_2 с 90—100% H_2SO_4 (1—2 моля на 1 моль H_2SO_4). На первой ступени р-р II разбавляют водой до конц. H_2SO_4 (40—55%) и гидролизуют большую часть II (75—90%) при т-ре 80—90°, отводя пары I. На второй ступени массу выдерживают до полного завершения гидролиза II при т-ре 80—95% (80—90°) и полученный I отгоняют. Приведена схема процесса. Я. Штейнберг

55474 П. Способ получения спиртов из ненасыщенных соединений (Procédé de préparation d'alcools au départ de composés non saturés) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1111124, 22.02.56

Ненасыщенные соединения, напр., этиленовые углеводороды с разветвленной цепью с одной двойной связью в α-положении или циклич. этиленовые углеводороды, полученные крекингом парафина или парафинистых нефтяных фракций, озонируют действием газа, содержащего до 20% O_3 при 15—35° в инертном р-рителе. Полученные озониды гидрируют при 100—300° в присутствии 0,1—30% Ni, нанесенного на твердый пористый носитель, или тонкоизмельченного хромита Cu. Процесс можно осуществлять непрерывно. 0,3 вес. ч. цетена и 3 объемн. ч. изооктана (I) помещают в сосуд емк. 5 объемн. ч. и добавляют небольшое кол-во красителя («церолин чисто-голубой» в спирт. р-ре). В сосуд пропускают смесь 85% O_2 и 15% O_3 со скоростью 2 моля в 1 час. Охлаждением поддерживают т-ру 20°. Через 45 мин. голубая окраска красителя исчезает (озонирование закончено), поглощается 0,064 вес. ч. O_3. Полученный озонид помещают во вращающийся автоклав, добавляют 0,3 вес. ч. катализатора (Ni на диатомите, содержание Ni 20%) и 7 объемн. ч. I и гидрируют 2 часа при 20° и 20 *ат*, нагревают до 125° и гидрируют 1 час при 20 *ат*, затем 1,5 часа при 149° и 40 *ат*. Отделяют катализатор и жидкость перегоняют. При т-ре <99° отгоняют 0,05 вес. ч. CH_3OH, при т-ре >99° отгоняют 9,5 ч. I. Твердый остаток (0,27 ч.) является пентадеканолом, т. пл. 42—43°; фенилуретан, т. пл. 72%. Выход ≥72%, считая на цетен. 3 ч. октадиена-1, 30 объемн. ч. I в присутствии красителя «суданрот 8 В» озонируют при 20° смесью 12% O_3 и 80% O_2 до обесцвечивания индикатора. Переносят реакционную смесь в автоклав и гидрируют с 50 ч. I и 2 ч. Ni-катализатора 2,5 часа при 20° и 45 *ат*, нагревают в течение 30 мин. до 150° и гидрируют 2 часа при этой т-ре и 70 *ат*. Получают 1,4 ч. гептадеканола-1,6 ч. олефинов с 12—16 атомами С, полученных крекингом парафиновой фракции нефти, 60 ч. I в присутствии красителя «церолин чисто-голубой» озонируют и затем гидрируют с 50 ч. I и 4 ч. Ni-катализатора 2 часа при 25° и 40 *ат* и 2 часа при 140° и 55 *ат*. Получают 3,6 ч. высших первичных спиртов. В. Красева

55475 П. Способ получения ненасыщенных третичных спиртов. Ридль, Дёйшель (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten tertiären Alkoholen. Riedl Hans-Joachim, Deuschel Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 950634, 11.10.56

От дитретичных гликолей отщепляют воду кипячением с водн. р-рами солей, имеющих кислую р-цию (напр., хлориды, бромиды или сульфаты Al, Fe или Zn, можно в присутствии нейтр. солей, напр. галогенидов или сульфатов щел. металлов, в частности квасцов). Конц-ию солей следует подбирать так, чтобы образующийся р-р имел pH 2—5. Образующийся спирт отгоняют с водяным паром. Процесс обычно осуществляют при нормальном давлении, но можно работать под повышенным давлением или, напр., в случае применения дитретичных 1,4-гликолей, под вакуумом. 50 ч. 2,5-диметилгександиола-2,5 кипятят с р-ром 50 ч. K-квасцов в 210 ч. воды. Пары конденсируют, органич. слой отделяют и фракционируют, а водн. слой возвращают в колбу. Получают чистый 2,5-диметилгексен-2-ол-5, выход 60%, т. кип. 165°/760 *мм*. Из 50 ч. 3,6-диметилоактандиола-3,6, р-ра 0,25 ч. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и 50 ч. NaCl в 210 ч. воды получают 3,6-диметилоктен-3-ол-6, т. кип. 86°/12 *мм*. В качестве исходного в-ва можно применять и 2,7-диметилоктандиол-2,7. Получаемые спирты являются ценным сырьем для лаков и душистых в-в, некоторые из них сами обладают приятным запахом. В. Красева

55476 П. Метод получения карбинолов ацетиленового ряда (Method of making acetylenic carbinols) [Eastman Kodak Co.]. Англ. пат. 717095, 20.10.54

Карбинолы ацетиленового ряда получают р-цией кетонов, $HC \equiv CCH_2X$(I) (X = Cl, Br, J) и Mg в присутствии Hg или ее солей с последующим гидролизом продуктов конденсации. В качестве исходных кетонов могут применяться β-ионон, насыщенные алифатич. ацетали ацетоуксусного альдегида, метилвинилкетон, триметилциклогексанон, ацетофенон и метилэтил-

кетон. Продукты применимы при синтезе витамина А, фарнезола, гераниола и фитола. 4-метил-4-окси-6-(2, 6,6-триметилциклогексен-1-ил)-гексен-5-ин-1 (II) получают при прибавлении эфирного р-ра β-ионона и I, (X = Br или J) к Mg и $HgCl_2$ в эфире, нагревании смеси до начала р-ции, кипячении смеси, добавлении H_2SO_4 и выделении II из эфирного р-ра, после промывания $NaHCO_3$. 1,1-диметокси-3-метил-3-оксигексин-5 получают из I (X = Br) и диметилацеталя ацетоуксусного альдегида. М. Энглин

55477 П. Получение эфиров. Такамисава (エーテルの製法. 高見澤映) [鹽野義製薬株式會社, Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3811, 6.06.55

Обработкой $ROCH_2CH_2CN$ (I) алифатич. и жирноароматич. спиртами в присутствии щелочей или алкоголятов производят обмен алкильного остатка. Аналогично протекает обмен алкильных остатков $ROCH_2C(CN)=$ $=CHOR'$ (II), причем сначала заменяется R′. В 150 *г* $C_6H_5CH_2OH$ р-ряют 2,4 *г* Na, добавляют 30 *г* I, $R=C_2H_5$, и нагревают несколько часов при 50—60°. Получают I, $R=C_6H_5CH_2$, выход 80%, т. кип. 125—127°/3 *мм*. Из 34 *г* I, $R=CH_3$, и C_4H_9ONa (148 *г* *н*-C_4H_9OH и 2,3 *г* Na) аналогично получают I, $R=C_4H_9$, выход 75%, т. кип. 97—100°/30 *мм*. Из 54 *г* I, $R=C_4H_9$, так же получают I, $R=CH_3$, выход 80%, т. кип. 74°/31 *мм*. 15,5 *г* *цис*-изомера II, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$ (получают формилированием I, $R=C_2H_5$ с последующим метилированием), т. кип. 103—104°/3 *мм*, $n^{22}D$ 1,4540, в 150 *мл* C_6H_6 перемешивают 10 час. при 20° с 20 *мл* 50%-ного NaOH и 20 *мл* $C_6H_5CH_2OH$. Получают 10,5 *г* *цис*-изомера II, $R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5CH_2$ (III), т. кип. 137—142°/0,7—0,8 *мм*, $n^{31}D$ 1,490. Это же в-во получают при действии $C_6H_5CH_2Br$ на Na-производное продукта формирования I, $R=C_2H_5$. III с ацетамидином дает 2-метил-4 амино-5-ацетиламинометилпиримидин, выход 80,3%. Из 80 *г* *транс*-изомера II, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$ (IV) в 300 *мл* бензола, 150 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и 20 *мл* 50%-ного NaOH через 7 час. при 30° получают 42 *г* *транс*-изомера II, $R=R'=C_6H_5CH_2$ (V), т. кип. 186,8°/0,2 *мм* и 43 *г* *транс*-изомера III. V реагирует с ацетамидином аналогично III. Из 42 *г* IV в 150 *мл* C_6H_6 и 89 *г* *н*-C_4H_9OH с 10 *мл* 50%-ного NaOH через 7 час. при 30° получают 23 *г* II, $R=R'=C_4H_9$, т. кип. 131—132°/0,4 *мм* и 25 II, $R=C_2H_5$, $R'=C_4H_9$, т. кип. 118°/0,4 *мм*.

Н. Швецов

55478 П. Метод получения оксосоединений. Суэда, Нива, Ониси (オキソ化合物の製造方法. 末田秀夫, 丹羽丹, 大西勝) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3321, 9.06.54

H_2 и CO присоединяют к олефинам над катализаторами на основе Co и Fe в смеси с Ti, Zr, Mo, W, нанесенными на кизельгур или инфузорную землю (ИЗ). Водн. суспензию 40 ч. TiO_2 (из $TiCl_4$), 30 ч. ИЗ и 30 ч. CoO [(из $Co(NO_3)_2$] высушивают и восстанавливают 1000 ч. H_2 при 420° 2 часа. Над 2 ч. полученного катализатора (K_1) пропускают 40 ч. диизобутилена (I) с 200 ч. смеси CO и H_2 1 : 1 при 200 *ат*, 150°, 30 мин., получают 80% альдегидов C_9. K_1 можно использовать 60 раз. Из 30 ч. MoO_2 [из $(NH_4)_2MoO_4$], 30 ч. WO_2 и р-ра 20 ч. Co в HNO_3 K_2 получают так же, как в 1-м случае. Над 5 ч. K_2 из 95 ч. гексена при 130°, 150 *ат* за 30 мин. получают 70% альдегидов C_7. Из 5 ч. MoO_2 и 45 ч. $Co(NO_3)_2$ обработанного NaOH, на 50 ч. ИЗ после 3-часового восстановления 1000 ч. H_2 при 420° получают K_3, над 5 ч. которого, так же как в 1-м случае, перерабатывают 95 ч. олеиновой к-ты при 150 *ат*, 160°, 20 мин. Получают 70% альдегида C_{19}. Над 5 ч. K_4, полученного из 60 ч. ИЗ, 30 ч. Fe_2O_3 [из $Fe(NO_3)_2$ и NaOH], 5 ч. CuO [из $Cu(NO_3)_2$ и NaOH] и 5 ч. MoO_2 в результате 3-часового прокаливания при 300° и 4 ч. восстановления 1000 ч. H_2 при 470°, пропускают 95 ч. I. Через 10 мин. при 250 *ат*, 180° получают 80% альдегидов C_9. К 70 ч. ИЗ добавляют р-р 28 ч. Co $(NO_3)_2$ и обрабатывают Na_2CO_3, добавляют 2 ч. TiO_2 (из $TiCl_4$ и NaOH), сушат 2 часа при 150°, восстанавливают 3 часа при 420° и над 5 ч. этого катализатора конденсируют 95 ч. I с 600 ч. H_2: CO 1 : 1 при 160°, получают 80% альдегидов C_9. Над теми же катализаторами при 100°, 150 *ат*, за 20 мин. с 95%-ным выходом дегидратируются спирты. Н. Швецов

55479 П. Способ очистки ацетона. Мансьон, Алеритьер (Förfarande för rening av aceton. Montion M., Alheritièrè L.) [Les Usines de Melle.]. Шведск. пат. 150903, 26.07.55

Неочищенный ацетон (I), главным образом I, полученный ацетонобутанольным брожением, вводят в среднюю часть колонны (К), в верхнюю часть которой подают кипящую воду. Из нижней части К выводят разб. водн. р-р очищ. I, а из верхней части выводят жидкость, богатую примесями. Нагревание нижней части К регулируют так, чтобы уходящий из нижней части К разб. водн. р-р I был практически свободен от примесей и содержал 2—10% I; конц-ия I не превышала 15% сразу же под местом введения неочищ. I и была $<10\%$ над местом введения неочищ. I. Приведена схема процесса. Б. Фабричный

55480 П. Разделение альдегидов и спиртов (Recovery of aldehydes and alcohols from mixtures containing them) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 738654, 19.10.55

Спирты и альдегиды, получаемые оксо-синтезом, имеющие близкие точки кипения, выделяют из смеси одновременным гидролизом и экстрактивной перегонкой в колонне, применяя в качестве экстрагента разб. кислый р-р, содержащий 5—70% (предпочтительно $\geqslant 20\%$) растворимого в воде ароматич. соединения, несущего одну или несколько сульфо- или четвертичных аммониевых групп, остаток алкилсерной или алкилфосфорной к-ты (напр., бензол-, толуол,- ксилол-, цимол-, нафталин-, диметиламинобензол-, нафтол-, нитробензол-, антрахинонсульфокислоты, нафтионовая к-та, пиридинийхлориды или сульфаты, гидроокись триметилфениламмония), в частности ксилол- или цимолсульфокислота. pH указанного р-ра поддерживается на уровне <7 (предпочтительно 1—5), с помощью к-т (HCl-к-та, серная, уксусная, фосфорная, трихлоруксусная к-ты или хлористый аммоний). Экстрагент применяют в кол-ве 25—99 мол. %. Очищ. альдегиды выделяют в качестве головной фракции, а очищ. спирты выделяют из нижней части колонны. В процессе перегонки в колонну могут добавляться неводн. р-рители — спирты, глицерин, диоксан или этиленгликоль. Л. Герман

55481 П. Метод производства хлораля. Китани, Комаки, Содзока (クロラールの製造方法. 木谷和夫, 小牧康邦, 袖岡弘), [三井化學工業株式會社, Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7869, 29.11.54

Добавление 0,2—10 молей воды повышает выход при получении хлораля (I) из полуэтилацеталя I (II), а также из спирта, CH_3CHO и α,β, β, β-тетрахлордиэтилового эфира (III). Вода расщепляет II до I и спирта, который под действием Cl_2 даёт II, III при действии воды также дает II. В смесь 967 *г* II и 180 *г* воды пропускают Cl_2 при 60°. Получают I, выход 80,5%. Из 967 *г* II с 90 *г* воды из 30 *г* $FeCl_3$ аналогично получают 1048 *г* I, а с 18 *г* воды из 30 *г* $FeCl_3$ — 753 *г* I. Из 460 *г* безводн. спирта при добавлении 180 *г* воды выход I повышается с 598 до 1060 *г*. Из 230 *г* спирта и 220 *г* CH_3CHO, со 180 *г* воды получают 1109 *г*. Из 1060 *г* III с 270 *г* воды и 20 *г* J_2 получают 1142 *г* I. Н. Швецов

55482 П. Способ получения эфиров из ангидридов дикарбоновых кислот и спиртов (Fremgangsmåte til fremstilling av estere av anhydrider av to-basiske karbonsyrer og alkoholer) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Норв. пат. 84967, 7.02.55

В качестве катализатора этерификации применяют одно или несколько соединений металлов, обладающих амфотерным характером, напр. гидроокиси Al, Pb, Mn, Sn или Zn, сульфиды, напр. Sb-сульфид, или алюминаты, станнаты, цинкаты, плюмбиты щел. металлов. 148 ч. фталевого ангидрида и 490 ч. 2-этилгексанола нагревают до 180°; при таком давлении, чтобы смесь кипела при этой т-ре. Выделяющуюся воду удаляют при помощи водоотделителя. Этерификация заканчивается через 42 часа. Эфир, получаемый после отгонки спирта, имеет кислотное число (КЧ) 0,22 и йодное число (ЙЧ) 3—4. Если этерификацию проводят в тех же условиях, но в присутствии 1,5 ч. $Al(OH)_3$ и 0,3 ч. 50%-ного р-ра NaOH, этерификация заканчивается через 3,5 часа. Получаемый эфир имеет КЧ 0,21 и ЙЧ 2. Смесь 444 ч. фталевого ангидрида, 760 ч. циклогексанола и 220 ч. $C_6H_5C_2H_5$, 8,9 ч. $Pb(OH)_2$ и 0,9 ч. 50%-ного р-ра NaOH нагревают 38 час. при 182°, удаляя воду. Получаемый сложный эфир имеет КЧ 0,30. 196 ч. малеинового ангидрида этерифицируют 928 ч. 2-этилгексанола в присутствии 2 ч. $Al(OH)_3$ и 0,4 ч. 50%-ного р-ра NaOH. Через 4,5 часа реакционная масса имеет КЧ 0,31. После отгонки избыточного спирта выход эфира 97,5%(теор.). В отсутствие катализатора этерификация длится 32 часа, продукт р-ции имеет КЧ 0,52.

Б. Фабричный

55483 П. Способ получения эфиров алифатических β-кетокислот. Эстерлин (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen β-Ketocarbonsäureestern. Oesterlin Manfred) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 949653, 27.09. 56

В смесь соответствующего нитрила с водн. спиртом пропускают HCl-газ при 20—80° (лучше ~50°). Кол-во воды желательно поддерживать в соответствии с ур-нием: RCOCH(R″)CN + HCl + R′OH + H_2O → → RCOCH(R″)COOR′ + NH_4Cl (R и R′ — алкилы, R″ — H или алкил). На 1 моль нитрила берут 2—4 моля спирта. В смесь 110 *г* бутирилацетонитрила с 200 *г* 90%-ного C_2H_5OH при перемешивании пропускают HCl-газ, причем т-ра поднимается до 40—50°. Вскоре начинает выпадать NH_4Cl. Р-ция заканчивается, когда смесь близка к насыщению HCl-газом. NH_4Cl отделяют, фильтрат обрабатывают обычным образом. Получают 134 *г* $C_3H_7COCH_2COOC_2H_5$, т. кип. 82—85°/12 *мм*. В смесь 110 *г* бутирилацетонитрила с 200 *г* водн. изо-C_3H_7OH, содержащего ~14% воды, с умеренной скоростью пропускают HCl-газ; в начале р-ции т-ра не должна быть >35°. После выделения значительного кол-ва NH_4Cl скорость пропускания HCl повышают. После насыщения смеси HCl-газом NH_4Cl отфильтровывают, изопропиловый эфир бутирилуксусной к-ты перегоняют. Выход 85—90%, т. кип. 97—100°/20 *мм*.

Б. Фабричный

55484 П. Метод приготовления полуэфирной смеси, улучшенной устойчивости. Курт (Method of making a partial ester composition of improved stability. Kuhrt Noel H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2714113, 26.07.55

Нагревание смеси жирного материала (I), подвергающегося окислительному прогорканию, с избытком многоатомного спирта (II) и Na-солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (III) при 100° приводит к образованию значительных кол-в полуэфира жирной к-ты и II. Отделяя II вместе с растворенной в нем III, получают I с улучшенной устойчивостью и практически не содержащую III.

В. Шведов

55485 П. Способ получения насыщенных карбоновых кислот, разветвленных в α-положении. Лоренц, Небе (Verfahren zur Herstellung von α-verzweigten gesättigten Carbonsäuren. Lorenz Lothar, Nebe Erich) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.). Пат. ФРГ 950007, 4.10.56

Насыщенные карбоновые к-ты, разветвленные в α-положении, получают окислением соответствующих насыщ. альдегидов газами, содержащими O_2, в присутствии небольших кол-в щел. мет. солей жирных к-т, напр. 0,5—3% CH_3COONa или CH_3COOK (I) в отсутствие обычных катализаторов окисления. Способ характеризуется тем, что альдегид, смешанный с небольшим кол-вом щел. мет. солей карбоновых к-т, непрерывно пропускают вместе с O_2 через вертикальную трубу при 30—90°, и реакционную смесь, вытекающую из верхнего конца трубы, подвергают фракционной перегонке. Кол-во O_2 должно быть таким, чтобы с уходящими газами удалялось 5—15% взятого O_2. Через вертикальную трубу (внутренний диам. 300 *мм*, длина 8 *м*) из стекла, Al или нержавеющей стали, снабженную охлаждением, пропускают в 1 час ~100 ч. α-этилгексаналя, в котором распределено (напр., растворено) 2 вес. ч. I. Одновременно в нижнюю часть трубы через дюзы подают 20 000 *л* O_2 в 1 час., регулируя охлаждение так, чтобы смесь не нагревалась > 60° и чтобы ~10% O_2 удалялось как отходящий газ. Из верхнего конца трубы ежечасно отбирают 114 ч. реакционной смеси, которая на 89% состоит из α-этилкапроновой к-ты (II). При фракционированной перегонке в качестве предгона получают 11% фракции, имеющей эфирное число (ЭЧ) 128 и кислотное число (КЧ) 98, в качестве основной фракции получают 99%-ную II, т. кип. 222—224°. Выход >80%, считая на альдегид. Если окисление проводят в тех же условиях, но в отсутствие К-соли, то за 1 час получают 107 вес. ч. реакционной смеси, содержащей 68% к-ты, которая при фракционированной перегонке дает 32% предгона с ЭЧ 174 и КЧ 98, выход II 60%. Если окисление проводят в присутствии I, но при 40°, то выход II составляет 85%. Вместо I можно применять CH_3COONa или К-соль II. Из α-этилбутиральдегида в присутствии 2% I получают α-этилмасляную к-ту, выход 79%, т. кип. 192°, из метилэтилацетальдегида — метилэтилуксусную к-ту, выход 86%, т. кип. 176%. В отсутствие I эти к-ты получают с выходом 61 и 81% соответственно.

В. Красева

55486 П. Способ превращения диазокетонов в соответствующие карбоновые кислоты или их функциональные производные. Хорнер, Шпичка (Verfahren zur Umwandlung von Diazoketonen in ihre zugehörigen Carbonsäuren bzw. deren funktionelle Derivate. Horner Leopold, Spietschka Ernst) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 915214, 19.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3736 (нем.)]

Указанные превращения диазокетонов проводят с применением облучения УФ-светом в подходящих р-рителях, напр. в диоксане, C_6H_6 и его гомологах, эфире, тетрагидрофуране, кетонах, сложных эфирах и их смесях со спиртами, аминами, водой и т. п. Приведены следующие примеры: азибензил (I) в водн. среде превращается в дифенилуксусную к-ту, т. пл. 145°. I в C_2H_5OH → этиловый эфир дифенилуксусной к-ты, т. пл. 57°. I в анилине → дифенилацетанилид, т. пл. 180°. Бензоилдиазометан (II) в водн. среде → фенилуксусная к-та (III), т. пл. 76°. II в C_2H_5OH → этиловый эфир III, т. кип. 225°/760 *мм*. II в анилине → фенилацетанилид, т. пл. 116°. II в феноле → фениловый эфир III, т. пл. 44°. II в тиофеноле → тиофениловый эфир III, т. кип. 205—210°/16 *мм*. II + семикарбазид → фенилацетилсемикарбазид, т. пл. 168°. II + *n*-аминобензойная к-та → *n*-фенацетиламинобензойная к-та, т. пл. 268° (из сп.). (Адипиновая к-та)-*бис*-диазометан (IV) в водн. среде→

→корковая к-та, т. пл. 140°. **IV** в C_2H_5OH — диэтиловый эфир корковой к-ты, т. кип. 140—145°/10 *мм*. Р-ции **IV** с бутандиолом-1,4 или гексаметилендиамином и т. п. в-вами приводит к сложным полиэфирам или полиамидам. Камферхинондиазид (**V**) в водн. среде→ → 1,2,2-триметил-1,3-этилен-циклобутан-4-карбоновая к-та (**VI**), т. пл. 111°. **V** в C_2H_5OH→ этиловый эфир **VI**, т. кип. 105—108°/16 *мм*. **V** + диэтиламин→N,N-диэтиламид **VI**, т. кип. 144—146°/16 *мм*. **V** + H_2NNH_2→ →гидразид **VI**, т. пл. 97°. В. Уфимцев

55487 П. Получение ангидрида акриловой кислоты. Рачинский (Preparation of acrylic anhydride. Raczynski Walter A.) (Hercules Powder Co.). Пат. США 2738368, 13.03.56

Акриловый ангидрид получают нагреванием смеси акриловой к-ты, ацетилена, карбонила никеля в инертном органич. р-рителе при 40—100° (предпочтительно от 40 до 50°). В качестве р-рителей применяют алкил- или арилгалогениды, эфиры, углеводороды в кол-ве 25—400% (40—150%) от веса акриловой к-ты. В частности применяют дихлорэтан, дихлорпропан, хлорбензол, бензол, толуол, гексан, гептан, диоксан, диэтиловый эфир. Мол. соотношение: акриловая к-та, ацетилен, карбонил никеля 6 : 4 : 1. Для устранения полимеризации добавляют спец. агенты, такие как гидрохинон, *n*-крезол, метиленовую синь. 600 вес. ч. акриловой к-ты, 0,2 вес. ч. гидрохинона растворяют в 500 вес. ч. дихлорэтана, пропускают при перемешивании ацетилен при небольшом избыточном давлении и медленно прибавляют 227 вес. ч. карбонила никеля. Р-цию ведут при 40—50°, пока не прекратится поглощение ацетилена; осадок акрилата никеля удаляют фильтрованием, р-ритель отгоняют при 60°/20 *мм*; в остатке — чистый акриловый ангидрид, выход 88,3%. Применяя вместо дихлорэтана толуол, получают выход 83%. При соотношении 514 вес. ч. акриловой к-ты, 540 вес. ч. дихлорэтана, 199 вес. ч. карбонила никеля получают 86,9% акрилового ангидрида. Способ может быть непрерывным с применением прямо- или противотока реагентов. Акрилат Ni может быть легко превращен в карбонил и акриловую к-ту, которые возвращаются в процесс. Аппаратура должна быть кислотостойкой эмалированной или футерованной стеклом, нержавеющей сталью, или платиной. Й. Дорман

55488 П. Получение дифторхлорацетилхлорида. Миллер, Вулф (Manufacture of fluorochloroacetyl halide. Miller Charles B., Woolf Cyril) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2741634, 10.04.56

Дифторхлорацетилхлорид (I) получают пиролизом *симм*-тетрафтордихлорацетона (II) при 500—750° (525—700°) при атмосферном, иногда — повышенном или пониженном давлении, в реакторах из Ni, Ag, C, инконеля и монель-металла, по схеме: $2CF_2ClCOCF_2Cl \rightarrow 2CF_2ClCOCl + CF_2{=}CF_2$. Время контакта выбирают таким образом, чтобы конверсия II была ⩽50%. Проведение процесса в присутствии Cl_2 или доноров Cl, напр. CCl_4, в кол-ве ⩽1,4—1,1 : 1 по отношению к II, предпочтительно ⩽1 : 1, приводит к образованию не $CF_2{=}CF_2$, а CF_2Cl_2 по ур-нию $CF_2ClCOCF_2Cl + CCl_4 \rightarrow CF_2ClCOCl + CF_2Cl_2 + C_2Cl_4 + C_2Cl_6$. В этом случае р-ция экзотермична и требует применения разбавителей, напр. N_2, CF_2Cl_2. Смесь CCl_3COCCl_3 (1060 вес. ч.) и $SbCl_5$ (571 вес. ч.) в стальном реакторе обрабатывают HF в течение 17 час. при 90—72°. Получают 285 в. ч. II. Пары II (0,74 мол/час) вводят в реактор, представляющий Ni-трубку внутренним диам. 25,4 *мм*, с обогревом, обеспечивающим зону р-ции длиной 762 *мм*. Т-ра 540°, время контакта — 10 сек. Продукты р-ции улавливают при охлаждении последовательно твердой CO_2 и жидким N_2, конденсаты соединяют и перегоняют. Конверсия II 22%, выход I 0,12 мол/час (77%) $CF_2{=}CF_2$ 0,04 мол/час (47%). Аналогично в Ag-реакторе (внутренний диам. 12,7 *мм*, длина зоны р-ции 483 *мм*) при 675°, скорости подачи II 2 мол/час и времени контакта 0,6 сек, получают в час 0,53 моля I (72%) и 0,21 моля $CF_2{=}CF_2$ (57%). В этот же реактор вводят в час 1,83 моля II и 0,47 моля Cl_2. Т-ра 550°, время контакта 0,5 сек. Конверсия II 36%, Cl_2 65%. Выход I 0,55 мол/час (85%), CF_2Cl_2 52 мол/час (80%). Аналогично при 625° (время контакта 0,6 сек.) вводят 1,03 мол/час II и 1,08 мол/час CCl_4. Выход I 0,31 мол/час (85%), CF_2Cl_2 0,16 мол/час (44%), при конверсии II 36%. I применяется, напр., для получения $CF_2ClCOOH$, ацилирования спиртов и введения CF_2ClCO-группы по Фриделю — Крафтсу. Б. Дяткин

55489 П. Способ получения ε-амино-γ-оксикапроновой кислоты. Мольденхауэр, Мастальо, Ирион (Verfahren zur Herstellung von ε-Amino-γ oxycapronsäure. Moldenhauer Otto, Mastaglio Dominik, Irion Wilhelm) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 949286, 20.09.56

ε-Амино-γ-оксикапроновую к-ту (I) получают, восстанавливая ε-нитро-γ-кето-*н*-капроновую к-ту (II) в присутствии р-рителя (предпочтительно воды) и Pt-катализатора (лучше Pt-Pd-катализатора) при т-ре ~20° и 1 *ата* до поглощения 4 молей H_2. 1,75 *г* II в 125 *мл* воды гидрируют при т-ре ~20° в присутствии 0,1 *г* Pt-окиси. Через 3,5 часа поглощение H_2 (1005 *мл*) заканчивается. Упариванием в вакууме получают 1,31 *г* I, выход 88,5%, т. пл. 191°. После кристаллизации из CH_3OH т. пл. 194°. Р-р 7 *г* II в 500 *мл* воды гидрируют во вращающемся аппарате в присутствии 1,5 *г* Pt-окиси и 7 *г* $Pd/BaSO_4$ (содержание Pd 10%). Поглощение 4 молей (4 *л*) H_2 заканчивается через 2—3 часа. Упариванием р-ра получают 5,15 *г* I, выход 87,7%, т. пл. 194° (после растирания и промывки CH_3OH). Катализатор можно использовать повторно (после промывки). I является промежуточным продуктом для получения синтетич. волокон, пленок, покрытий. В. Красева

55490 П. 2-амино-1,3,3-трицианопропен-2 и способ его получения. Карбони (2-amino-1,3,3-tricyano-2-propene and preparation of same. Carboni Rudolph Anthony) [E. I. du Pont de Nemours and Co.] Пат. США 2719861, 4.10.55

Щелочное производное малононитрила суспендируют при ⩾35° в инертном органич. р-рителе, не содержащем реакционноспособных атомов H, и оставляют суспензию на ⩾10 час., после чего из нее выделяют твердое в-во, растворяют его в холодной воде и обрабатывают р-р достаточным кол-вом сильной минер. к-ты для взаимодействия со щел. металлом и осаждения 2-амино-1,3,3-трицианопропена-2. Я. Кантор

55491 П. Метод производства мочевины. Таката, Сасаки, Тасиро, Моро, Миямото (半循環式尿素合成法．高田直道，佐々木和，田代長司，茂呂薫，宮本憲一） [日東化學工業株式會社, Нитто кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 125, 11.01.54

Мочевину получают с выходом 70—75% из смеси 200 ч NH_3 и 86 ч. CO_2 при 200—250°, 200 *атм*. Приведена схема отделения избытка NH_3 и NH_4OCONH_2, которые вновь возвращаются в процесс. Н. Швецов

55492 П. Способ получения нитрозосоединений (или оксимов) и оксосоединений их вторичных аминов. Кримм (Verfahren zur Herstellung von Nitrosoverbindungen bzw. Oximen und Oxoverbindungen aus sekundären Aminen. Krimm Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948417, 30.08.56

При действии ⩾ 3 молей H_2O_2 или надкислот на вторичные амины получают смесь нитрозосоединения

(или оксима) с альдегидом или кетоном по схеме: $R'NHCHR''R''' \rightarrow R'NO + R''R'''CO + H_2O$, где R′, R″ и R‴ — алкил, циклоалкил, аралкил или H, причем R′ может быть связан с R″ или R″ с R‴ с образованием циклоалифатич. кольца, или R′ с R″ через атом N с образованием гетероцикла. Напр., подходящими вторичными аминами являются: $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, (*н*-$C_3H_7)_2NH$, (*изо*-$C_3H_7)_2NH$, (*н*-$C_4H_9)_2NH$, (*изо*-$C_4H_9)_2NH$, (*н*-$C_5H_{11})_2NH$, (*изо*-$C_5H_{11})_2NH$, (*н*-$C_6H_{13})_2NH$, (*изо*-$C_6H_{13})_2NH$, $C_6H_{11}NHCH_3$, $C_6H_{11}NHC_2H_5$, $C_6H_{11}NHC_3H_7$-*н*, $C_6H_{11}NH$-C_3H_7-*изо*, $C_6H_{11}NHC_4H_9$-*н*, $C_6H_{11}NHC_4H_9$-*изо*, $(C_6H_{11})_2NH$, $(C_6H_5CH_2)_2NH$, $-(CH_2)_4-NH$ и $-(CH_2)_5-NH$ (циклич.), а также их карбонаты или ацетаты. В качестве окислителей применяют H_2O_2, к-ту Каро, RCO_3H(R — H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5), $(CH_2CH_2CO_3H)_2$, *n*-$(HOOC)C_6H_4 \cdot CO_3H$. Надкислоты применяются в р-рителях (бензин, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, эф., бзл., толуол), H_2O_2 — в виде 30—35%-ного водн. р-ра, предпочтительно в присутствии катализаторов (соединений Mo или W в конц-ии 0,01—5%). При использовании надкислот т-ра р-ции от —20 до +60°, в случае H_2O_2 40—100°. В последнем случае более высокая т-ра приводит к изомеризации образующихся нитрозосоединений в оксимы. Продукты р-ции разделяют перегонкой или экстракцией из водн. р-ра при различных pH (оксо- и нитрозосоединения при pH 1—2, оксимы при pH 3—6 и амины при pH 12—14). К 60 *г* $(C_6H_{11})_2NH$ в 800 *мл* эфира прикапывают при 20° и перемешивании 98 *г* 78%-ной CH_3CO_3H. Смесь оставляют на 24 часа при комнатной т-ре, затем промывают 2 н. H_2SO_4 и р-ром Na_2CO_3 и осаждают циклогексанон (I) добавлением $NaHSO_3$. После удаления эфира в вакууме получают 34 *г* кристаллич. остатка, откуда после кристаллизации получают 30 *г* (86%) нитрозоциклогексана, т. пл. 118—119°. Из бисульфитного соединения действием р-ра Na_2CO_3 получают 27 *г* (89%) I. Аналогично из 30 *г* $(C_6H_{11})_2NH$, 68 *г* 30%-ной H_2O_2 и 0,6 *г* H_2WO_4 при 100° (1 час) получают 15 *г* I и 10 *г* оксима I (*изо*-$C_3H_7)_2NH + CH_3CO_3H \rightarrow$ 2-нитрозопропан, т. пл. 59—60°, + ацетон. $(C_6H_5CH_2)_2NH + CH_3CO_3H \rightarrow C_6H_5CH_2NO$, т. пл. 129—130° (из хлф.) + C_6H_5CHO.

Б. Дяткин

55493 П. Способ производства аминов (Procédé de fabrication d'amines) [Société industrielle des dérivés de l'acétylene (S. I. D. A.)]. Франц. пат. 1113411, 29.03.56

Амины получают р-цией первичных или вторичных спиртов с NH_3 в присутствии восстановленного Ni, Co, Cu, Pt или Pd, а также акцептора водорода, напр. альдегида или кетона, соответствующего взятому спирту. Альдегид или кетон вводят в начале р-ции в кол-ве 5—30% от веса спирта или же получают окислением или дегидрированием части спирта. В автоклав загружают 10 молей *изо*-C_3H_7OH (I), 10 молей безводн. NH_3 и 120 *г* скелетного Ni. Нагревают 3 часа при 180°, давление повышается до 250 *ат*. Получают продукт, содержащий 4,5 моля изопропиламина (II). При проведении р-ции в присутствии 100 *г* ацетона при 120° давление повышается до 12 *ат*. Выход II 6 молей. 10 молей I, 10 молей NH_3, 80 *г* воды, 150 *г* ацетона и 120 *г* скелетного Ni нагревают 3 часа при 150° и 29 *ат*. Получают 7,15 моля II. Из этих же в-в при 60° и 6 *ати* получают 3,3 моля II. Ацетон во всех случаях полностью регенерируется. Газообразную смесь 1 моля I и 1,5 моля NH_3 пропускают за 1 час через реакционную трубку емк. 200 *мл*, содержащую гранулированный восстановленный Ni при 117°. Газы, выходящие из трубки, конденсируют. I превращается в амины на 69%. Амины состоят на 90% из II и на 10% из диизопропиламина. Если в тех же условиях к газовой смеси прибавлять 0,1 моля ацетона в 1 час, I превращается в амины 85%. Из них 96% II и 4% диизопропиламина. 8 молей бутанола, 8 молей NH_3, 1 моль масляного альдегида и 150 *г* Ni-порошка, полученного восстановлением $NiCO_3$, нагревают 3 часа при 150° и 15 *ат*. Выход бутиламина 5 молей.

В. Красева

55494 П. Производство синильной кислоты. Бретшнейдер (Production of hydrocyanic acid. Bretschneider Otto) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. США 2716590, 30.08.55

Смесь карбоната щел. металла (I), угля и порошка железа в качестве катализатора нагревают в атмосфере N_2 при 800°. Полученный плав выщелачивают водой (т-ра ~20°) и экстракт, содержащий ⩾200 *г* NaCN на 1 *л* экстракта, непрерывно распыляют, подводя CO_2 (1,5 $м^3$ на 1 *л* экстракта при давлении CO_2 0,5 *ат*) к соплу распылителя в реакционной башне (РБ) при т-ре 150—300°, где цианид действием пара и CO_2 превращают в I и HCN. Газы, содержащие HCN, CO_2 и пары воды непрерывно отводят из зоны р-ции и охлаждают. Водн. конденсат растворяет основное кол-во HCN, остаток которой улавливают при последующей противоточной промывке газа водой. CO_2 возвращают в РБ. Образовавшийся в РБ I оседает на дно РБ и его непрерывно возвращают на цианирование вместе с остатком от выщелачивания. Подогрев РБ может быть осуществлен за счет сжигания внутри РБ горючих газов, что уменьшает подачу CO_2. Процесс непрерывен. Выход HCN 95%. Приведена схема установки.

В. Шведов

55495 П. Способ получения ненасыщенных кетонитрилов. Кёнен (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Ketonitrilen. Coenen Max) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 942810, 9.05.56

Ненасыщенные кетонитрилы общей ф-лы $RCH_2C(R')=C(CN)COCH(R)C(R')=C(CN)_2$ (I) (R и R′ — H, алкил, аралкил или арил или R + R′ вместе составляют часть циклопентилиденового или циклогексилиденового остатка) получают димеризацией динитрила алкилиденмалоновой к-ты общей ф-лы $RCH_2C(R')=C(CN)_2$ в присутствии щел. агентов (лучше в присутствии инертного р-рителя) и последующим омылением полученного иминонитрила. В качестве димеризующих агентов применяют окиси и гидроокиси щел. и щел.-зем. металлов, карбонаты и ацетаты щел. металлов в водн. или спирт. р-рах, а также щел. и щел.-зем. алкоголяты спиртов C_1—C_4 и органич. основания: пиридин, пиперидин, $(C_2H_5)_2NH$, $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $C_6H_5NHC_2H_5$, $(CH_3)_2$-NC_6H_{11}. В качестве инертных р-рителей применяют спирты C_1—C_4, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$. К смеси 120 ч. CH_3OH, 60 ч. воды и 11,5 ч. Na-ацетата прибавляют 10,5 ч. изопропилиденмалодинитрила, через несколько минут смесь выливают в 100 ч. 10%-ной водн. HCl и через 5 мин. отфильтровывают 7,1 ч. соответствующего иминонитрила, т. пл. 169° (из воды). 7 ч. этого димера при размешивании обрабатывают 15 час. при 20° смесью 100 ч. CH_3OH, 120 ч. воды и 35 ч. 25%-ной HCl и отфильтровывают 6,3 ч. I (R = H, R′ = CH_3), т. пл. 122—123° (из толуола). 26,4 ч. малодинитрила конденсируют с 40 ч. метилэтилкетона в 100 ч. лед. CH_3COOH с добавлением 0,5 ч. пиперидина, получают 19,5 ч. изобутилиденмалодинитрила. 20 ч. последнего смешивают с 2 ч. 8%-ного р-ра Na-метилата в CH_3OH, причем т-ра быстро повышается до 50°, через 5 мин. приливают 50 ч. воды, сильно перемешивают и отфильтровывают осадок, который при 20° вносят в смесь 100 ч. CH_3OH и 100 ч. конц. HCl, через 1 час отфильтровывают и промывают 17,2 ч. I (R = H, R′ = C_2H_5), т. пл. 87° (из сп.). Аналогично 20 ч. фенилизопропилиденмалодинитрила димеризуют Na-металатом в CH_3OH, димер вносят в 100 ч. CH_3OH, прибавляют 100 ч. конц. HCl при 50° и через 30 мин. выделяют I (R = H, R′ = $C_6H_5CH_2$), т. пл. 140° (разл.). Р-р 28 ч. циклогексилиденмалодинитрила в 15 ч. CH_3OH при перемеши-

вании обрабатывают 2 ч. 8%-ного р-ра Na-метилата в CH_3OH, через несколько минут после начала кристаллизации прибавляют 50 ч. CH_3OH и 80 ч. 25%-ной HCl, выпадающая масса при длительном стоянии в солянокислом р-ре дает 10,4 ч. кетонитрила, предполагаемого строения: $CH_2(CH_2)_4C = C(CN)C(O)$, $CH(CH_2)_4C = C(CN)_2$, т. пл. 147—148° (из изопропанола). Аналогично димеризацией и омылением бензилфенилметиленмалодинитрила получают кетон вероятного строения $C_6H_5CH_2C(C_6H_5) = C(CN)COCH (C_6H_5)C(C_6H_5) = C(CN)_2$, т. пл. 156° (разл.), CH_2-группы которого можно конденсировать с альдегидами с образованием красителей. Получаемые ненасыщ. кетонитрилы пригодны в качестве промежуточных продуктов для фармацевтич. препаратов и красителей. В. Уфимцев

55496 П. Получение гуанидиновых солей меркаптосульфокислот (Guanidinium salts of mercapto-sulphonic acids and the preparation thereof) [Unilever, Ltd]. Англ. пат. 735098, 10.08.55

Новые соли гуанидина или замещ. гуанидинов с меркаптосульфокислотами ф-лы $HS(CH_2)_n\bar{S}O_3\overset{+}{N}H_2{=}C(NH_2)_2$, где $n = 1—5$, получают нагреванием при 40—65° эквимолярных кол-в в-ва ф-лы $H_2\overset{+}{N} = C(NH_2)S(CH_2)_n$-$\bar{S}O_3$ (о его синтезе см. пат. 735070 (РЖХим, 1957, 28159)) и NH_3 или первичного или вторичного амина, напр. CH_3NH_2 или $HOCH_2CH_2NH_2$; р-цию можно проводить в инертном р-рителе, лучше в воде. Продукты могут быть превращены в свободные к-ты пропусканием их водн. р-ров через катионообменную смолу. При нагревании β-S-тиуронийэтансульфокислоты с водн. NH_3 получают гуанидиновую соль β-меркаптоэтансульфокислоты. И. Шалавина

55497 П. Способ получения ксантогенатов щелочных металлов (Method of preparing alkali metal xanthates) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 727257, 30.03.55

Ксантогенаты щел. металлов получают взаимодействием диспергированного алкоголята щел. металла насыщ. алифатич. спирта в жидкой инертной органич. среде с CS_2. Алкоголят получают действием щелочей на спирт при 70—100°, реакционную смесь охлаждают до т-ры ниже т-ры кипения CS_2 и подвергают р-ции с CS_2, причем образуется практически чистый ксантогенат. Указанная среда применяется в 16—36-кратном объеме по отношению к весу гидроокиси щел. металла и она может содержать ⩽1 моль воды на каждый моль щелочи. В качестве жидкой органич. среды применяют избыток спирта, преимущественно, в кол-ве ⩽10 молей на каждый моль примененной щелочи или р-ритель для этого спирта. Р-цию можно проводить при 30—45°. Применяют гидроокиси Li, Na, K, Rb или Cs; и спирты: CH_3OH, C_2H_5OH, изопропиловый и *втор*-бутиловый, в качестве инертных р-рителей — толуол, изопропиловый эфир, гептан и газолин. Кол-во воды, содержащейся в спирте, может быть таким, чтобы общее ее кол-во не превышало 2 молей на каждый моль получаемого ксантогената. В примерах указано: а) расплавляют NaOH, содержащий 25% воды, обрабатывают избытком изопропилового спирта и по охлаждении полученную суспензию алкоголята подвергают р-ции с CS_2 при 45°; б) аналогичную р-цию проводят при 30°; в качестве среды для р-ции расплавленного NaOH с изопропиловым спиртом применяют толуол, суспензию разбавляют ацетоном, а затем подвергают р-ции с CS_2. Указано также применение в качестве инертной среды: гептана, газолина, смеси изопропилового эфира и гептана и смеси изопропилового эфира и толуола. В. Уфимцев

55498 П. Способ получения диалкилалюмогидридов. Циглер, Геллерт, Бониц (Verfahren zur Herstellung von Dialkylaluminiumhydriden. Ziegler Karl, Gellert Hans-Georg, Bonitz Eckhard). Пат. ФРГ 942026, 26.04.56

Диалкилалюмогидриды общей ф-лы $HAlR_2$ (R — алкил) получают расщеплением Al-триалкилов при т-ре 50—200° (преимущественно 100—180°). В частности, применяют Al-триалкилы, содержащие по крайней мере один первичный разветвленный алкил, связанный с атомом Al; термич. расщепление проводят в присутствии катализаторов, в особенности тонкодисперсных металлов с сильно развитой поверхностью (губчатого Ti, металлич. Ag, Ni на Al, Pt на Al или Co на Al) при пониженном давлении; при применении $Al(C_2H_5)_3$ в качестве исходного в-ва расщепление идет на 50%. 50 *г* Al $(C_2H_5)_3$ нагревают в атмосфере N_2 до 120° и постепенно при размешивании вносят 25 *г* K; к концу р-ции избыток K образует губчатые комки, которые легко отделяют от плава $KAl(C_2H_5)_4$. Катализатор готовят из 25 *г* AgF, измельченного до размера 1 *мм*, который на холоду вносят в 50 *мл* $Al(C_2H_5)_3$ и оставляют на ~1 час, а затем сливают жидкость и осадок промывают небольшим кол-вом $Al(C_2H_5)_3$. Катализатор смешивают с 30 *г* $KAl(C_2H_5)_4$, прибавляют 250 *г* $Al(C_2H_5)_3$ и осторожно нагревают до 180° с отгонкой этилена и небольшого кол-ва бутена, затем регулированием давления снижают т-ру до 160° и кипятят в течение ~6—8 час. Верхний слой полученной жидкой фазы содержит ~50% $Al(C_2H_5)_3$ и ~50% $HAl(C_2H_5)_2$; р-цию заканчивают, когда обнаруживают выделение заметного кол-ва H_2. Смесь $Al(C_2H_5)_3$ и $HAl(C_2H_5)_2$ отделяют от нижнего слоя $KAl(C_2H_5)_4$ и разделяют перегонкой на колонне при 120° (в бане) и давл. 10 *мм* рт. ст. $Al(C_2H_5)_3$ возвращают в процесс. В. Уфимцев

55499 П. Метод разделения хлорсиланов. Хайд (Method of separating chlorosilanes. Hyde James F.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2738359, 13.03.56

Метод разделения хлорсиланов общей ф-лы R_nSiCl_{4-n}, где n — 0 или 1, от хлорсиланов, где n — 2 или 3, R — одновалентный углеводородный радикал, имеющий менее 7 атомов C (алкил, алкенил, фенил), или галоидированный углеводородный радикал (тетрафторэтил, хлорфенил и т. д.), заключается в контактировании указанной смеси силанов с амидами (формамид, диметилформамид) в эквимолекулярном соотношении с $SiCl_4$ и (или) монозамещ. трихлорсиланом. С указанными амидами $SiCl_4$ и $RSiCl_3$ образуют нелетучие кристаллич. комплексы, в то время, как R_2SiCl_2 и R_3SiCl таковых не образуют. Эти комплексы, общей ф-лы R_nSiCl_{4-n}-$(HCONR'_2)_x$, нерастворимые в ди-, тризамещ. хлорсиланах (x — от 2 до 4, R' — метил или H, n — 0, или 1, R — см. выше), удаляют из смеси фильтрованием или декантацией. Разгонкой фильтрата можно выделить ди- или тризамещ. хлорсиланы. Процесс можно вести периодически или непрерывно, пропуская смесь хлорсилана через колонку, наполненную или асбестом, содержащим адсорбированные амиды, или же непрерывной экстракцией. К смеси 100 вес. ч. диметилдихлорсилана и 10 вес. ч. метилтрихлорсилана добавляют при встряхивании 40 *г* формамида. После недолгого стояния верхний слой декантируют, перегоняют и получают чистый диметилдихлорсилан. Нижний слой содержит кристаллич. продукт ф-лы $CH_3SiCl_3(HCONH_2)_4$. К 100 ч. диметилдихлорсилана и 10 ч. $SiCl_4$ прибавляют 40 *г* диметилформамида, белый комплекс ф-лы $SiCl_4[HCON(CH_3)_2]_3$ отделяют, смесь разгоняют, получая чистый диметилдихлорсилан. Так же разделяется смесь 50 ч. триметилхлорсилана и 5 ч. $SiCl_4$. Образец метилвинилдихлорсилана, содержащего 3 вес. % винилтрихлорсилана, смешивают с диметилформамидом в мол. отношении к винилтрихлорсилану 15 : 1 и через 22 часа, твер-

дый комплекс ф-лы $CH_2{=}CHSiCl_3[HCON(CH_3)_2]_3$ удаляют, фильтрат — чистый винилметилдихлорсилан. К смеси 18,2 ч. фенилметилдихлорсилана и 1,1 ч. фенилтрихлорсилана добавляют 45 ч. формамида, через 48 ч. при комнатной т-ре, удаляют твердый комплекс ф-лы $C_6H_5SiCl_3[HCONH_2]_3$, фильтрат—чистый фенилметилдихлорсилан. Таким же методом смесь 10 ч. хлортрифторциклобутилметилдихлорсилана и 1 ч. хлортрифторциклобутилтрихлорсилана обрабатывают 4 ч. диметилформамида и отделяют комплекс ф-лы H_2CCF_2CFClC-$HSiCl_3[HCON(CH_3)_2]_3$. И. Дорман

55500 П. Способ получения алкильных и арильных эфиров кремневой кислоты. Енкнер (Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und Arylkieselsäureestern. Jenkner Herbert) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 950636, 11.10.56

Алкил- или арилкремнийфториды вводят в р-цию с алкоголятами (лучше с Ca- или Al-алкоголятами) при повышенной т-ре. Процесс можно проводить в присутствии р-рителей или разбавителей и при повышенном давлении. Р-ция идет по ур-нию: $3R_3SiF + Al(OR)_3 \rightarrow 3SiR_3OR + AlF_3$ (R — алкил или арил), 134 *г* $SiF(C_2H_5)_3$ вводят в р-цию с 162 *г* $Al(OC_2H_5)_3$ при 200—260°. Через 2 часа отгоняют $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$, т. кип. 153°/760 *мм*, выход 90%. Из 210 *г* $SiF_2(C_6H_5)_2$ и 310 *г* Al-этилата (2—3 часа при 220—280°) получают $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, т. кип. 303—306°/760 *мм*, выход 85%. К 108 ч. Al-этилата при 200° добавляют при размешивании 104 ч. $(C_2H_5)_2SiF_2$. Для завершения р-ции смесь кипятят 1 час с обратным холодильником. В р-цию входит 80% взятого $(C_2H_5)_2SiF_2$, получают равные кол-ва $SiF(OC_2H_5)_2(C_2H_5)_2$, т. кип. 120,6—121°/760 *мм* и $Si(OC_2H_5)_2(C_2H_5)_2$, т. кип. 155—157°/760 *мм*. Продукты являются промежуточными в-вами для получения силиконов и могут применяться для сообщения водоотталкивающих свойств текстилю. В. Красева

55501 П. Метод получения диалкиловых эфиров алкоксиметилфосфиновой кислоты. Браун (Dialkyl alkoxy methane phosphonates and method of preparation. Brown James H.) [Oldbury Electrochemical Co.]. Канад. пат. 523759, 10.04.56

Соединения общей ф-лы $ROCH_2PO(OR)_2$ (I) (где R — алкил низкого мол. веса, предпочтительно CH_3, C_2H_5 и C_4H_9) получают р-цией формалей $ROCH_2OR$ (II) (R — имеют то же значение) с PX_3 (X — Cl или Br) в присутствии катализаторов типа безводн. $ZnCl_2$ или безводн. $AlCl_3$. Так при р-ции II ($R = C_4H_9$) с PX_3 (X — Cl или Br, в частности с PCl_3), в присутствии безводн. $ZnCl_2$ или безводн. $AlCl_3$ получают продукт, от которого отгоняют I ($R = C_4H_9$). Г. Швехгеймер

55502 П. *Бис*-(тетраалкилдиамидофосфорил) алканфосфонаты и *трис*-(тетраалкилдиамидофосфорил)фосфаты. Токмит [Bis(tetraalkyldiamidophosphoryl) alkanephosphonates; Tris(tetraalkyldiamidophosphoryl) phosphates. Tolkmith Henry] [Toe Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 517349, 517351, 11.10.55

Соединения общих ф-л $[(R_2N)_2P(O)O]_2P(O)R'$ (I) (пат. 517349) и $[(R_2N)_2P(O)O]_3PO$ (II) (пат. 517351) (где R — алкилы, содержащие 1—4 атомов C; R' — CH_3, C_2H_5) получают взаимодействием по крайней мере 2 молей соединений $(R_2N)_2P(O)$ (III) с 1 молем соединений $R'P(O)Y_2$, в случае получения I и не менее 3 молей III с 1 молем $P(O)Y_3$ в случае получения II (R — алкилы, содержащие 1—4 атомов C; R' — алкил, содержащий 1—2 атомов C; X — галоид или —OR'; Y — галоид или OR", причем, когда X — галоид, то Y — OR" и наоборот) и нагревании смеси при 90—135° до тех пор, пока прекратится выделение алкилхлорида. Упоминаются: *бис*-(тетраметилдиамидофосфорил)-метилфосфонат, *бис*-(N,N-диметил-N', N'-дибутилдиамидофосфорил)-метилфосфонат, *трис*-(тетрабутилдиамидофосфорил)-фосфат и *трис*-(N,N-диметил-N',N'-дибутилдиамидофосфорилфосфат). Г. Швехгеймер

55503. П. Ртутноорганические соединения и способ их получения (Organic mercury compounds and process for preparing same) [American Home Products Corp.]. Англ. пат. 732433, 22.06.55

Hg-органич. соединения общей ф-лы $YCH_2CH(OR)$-CH_2HgSX (R — H или алкил с ⩽6 атомами C; X — одновалентный ациклич. или карбоциклич. остаток или одновалентная неорганич. группа; Y — одновалентный ациклич. или карбоциклич. остаток (кроме дифенила), замещ. аммониевой или алкилзамещ. аммониевой солью карбоксильной или сульфогруппы, или же одновалентная группа, содержащая 1 или несколько заместителей: полиоксиалкил, оксиарил, глюкозидо-, карбоциклич.-замещ. карбамидо-, карбалкоксиамино-группы и их соли) получают р-цией Hg-органич. соединений общей ф-лы $YCH_2CH(OR)CH_2HgOH$ с соединениями общей ф-лы QSX (Q — H или щел. металл). Y может содержать карбамильную группу — CONH — соединенную с алкоксипропильной группой через атом N карбамильной группы. В примерах указано получение следующих соединений: Na-соли N-(γ-карбоксиметилмеркаптомеркури-β-метоксипропил)-глюконамида, Na_2-соль 1-(γ-карбоксиметилмеркаптомеркури-β-метоксипропил)-3-метокси-4-оксибензола, Na-соль метилового эфира N-(3-карбоксиметилмеркаптомеркури-2-метоксипропил)-карбаминовой к-ты и NH_4-соль полуамида N-(γ-оксимеркури-β-метоксипропил)-*dl*-*α*-камфарной к-ты. N-(γ-оксимеркури-β-метоксипропил)-глюконамид получают р-цией $Hg(COCH_3)_2$ и N-аллилглюконамида в присутствии CH_3OH. Ангидро-ди-1-(3'-оксимеркури-2'-метоксипропил)-3-метокси-4-оксибензол получают р-цией HgO и эвгенола в присутствии CH_3OH и HNO_3. Метиловый эфир N-(3-оксимеркури-2-метокси)-пропил-карбаминовой к-ты получают кипячением метилового эфира N-аллилкарбаминовой к-ты с HgO, HNO_3 и CH_3OH. В. Уфимцев

55504 П. Способ получения соединений ундециленовой кислоты со ртутью. Огихара, Иритани (ウンデシレン酸水銀化合物の製造法. 荻原義秀, 入谷信彦), Японск. пат. 4222, 22.06.55

Ундециленовую к-ту (I) растворяют в спирте, нейтрализуют водн. р-ром NaOH и обрабатывают водн. р-ром $HgCl_2$ или $Hg(OOCCH_3)_2$ (II) при умеренном нагревании или смешивают спирт. р-р I с водн. р-ром II и обрабатывают водн. р-ром NaOH, после чего подкислением CH_3COOH выделяют Hg-соединение I. 50 *г* чистой I растворяют в небольшом кол-ве спирта, нейтрализуют ∼10%-ным водн. NaOH, при перемешивании и быстром охлаждении реакционной жидкости при т-ре⩽20° приливают теплый (∼50°) р-р 70 *г* $HgCl_2$ в 800 *мл* воды. Образовавшийся после стояния осадок $CH_2(HgCl)$-$CHO(CH_2)_8CO$ отделяют и промывают водой до удаления Hg-ионов; осадок отделяют и растворяют в 200 *мл* 15%-ного водн. NaOH; отфильтровывают остаток, подкислением CH_3COOH выделяют и промывают осадок, который 3—5 раз обрабатывают повторно, затем промывают водой, отфильтровывают и сушат при 60—80°; получают ∼85 *г* бесцветного в-ва ф-лы $CH_2HgOCOCH_3)$-$CHO(CH_2)_8CO$ (III), выход 43—45%, т. разл. ∼180°. 100 *г* II растворяют в 600 *мл* воды, подкисленной CH_3-COOH, прибавляют по каплям при т-ре ⩽20° при перемешивании р-р 60 *г* I в 70 *мл* спирта; по окончании р-ции полученный осадок промывают декантацией для удаления Hg-ионов, обрабатывают, как указано выше, отфильтровывают, промывают водой и сушат, получают 120 *г* III. В. Уфимцев

55505 П. Способ очистки соединения ундециленовой кислоты со ртутью. Иритани, Огахара, (ウンデシレン酸水銀化合物の精製法. 入谷信彥, 荻原義秀), Японск. пат. 4223, 22.06.55

Неочищенное Hg-соединение ундециленовой к-ты (I) ф-лы $CH_2(HgOCOCH_3)CHO(CH_2)_8CO$ растворяют в кипящем водн. NH_3, полученные кристаллы обрабатывают NaOH и подкислением CH_3COOH выделяют очищ. I. 40 *г* неочищ. I растворяют при слабом кипении в 1200 *мл* 10%-ного водн. NH_3, осадок отфильтровывают от горячего р-ра, фильтрат охлаждают, кристаллы отфильтровывают и промывают водой, и затем при перемешивании растворяют в 200 *мл* 5%-ного водн. NaOH, подкисляют CH_3COOH, отфильтровывают осадок, промывают водой и сушат при 60—80°, получают 32 *г* чистого I. В. Уфимцев

55506 П. Выделение тетраалкилсвинцовых соединений (Recovery of tetraalkyllead compounds) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 724155, 16.02.55

Тетраалкил-Pb получают р-цией сплавов Pb с щел. металлом с избытком алифатич. алкилирующего агента (жидкие алкильные эфиры неорганич. к-т), после чего тетраалкил-Pb выделяют из полученной суспензии, содержащей р-р тетраалкил-Pb в избытке алкилирующего агента и твердые частицы, имеющие щел. р-цию. Суспензию смешивают с водой в мол. соотношении >1 моля воды на 1 моль присутствующего щел. металла и подкисляют разб. водн. к-той до pH <7; кол-во водн. к-ты и воды должно быть ⩽50 объемн. ч. на 100 ч. суспензии. Процесс проводят при избытке жидкого алкилирующего агента в кол-ве ~1700% теоретически необходимого для полного алкилирования Pb. Для нейтр-ции можно применять все в-ва кислого характера, растворимые в воде, напр. минер. к-ты (HCl, H_2SO_4 и HNO_3) и соли, обладающие кислой р-цией (напр., $NaHSO_4$). Способ можно применять для получения $(C_2H_5)_4Pb$, $(CH_3)_4Pb$, тетраизопропил-Pb и $(CH_3)_2$-$(C_2H_5)_2Pb$. При получении $(C_2H_5)_4Pb$ применяют в качестве алкилирующего агента C_2H_5Cl, прибавляют 2,5—10 объемн. ч. воды на 100объемн. ч. реакционной массы, к-ту прибавляют до pH водн. р-ра <7 , причем кол-во к-ты и воды составляет 10—33 ч. на 100 ч. реакционной массы. Приведена схема и описание технологич. процесса: реакционную массу после алкилирования вводят в аппарат с мешалкой, где ее разбавляют водой и водн. суспензию вводят в верхнюю часть смесителя, оборудованного мешалкой и отбойниками, в среднюю часть смесителя вводят р-р разб. к-ты. Полученную смесь, выходящую снизу смесителя, горизонтальным шнеком направляют в отстойную колонну, из верхней части которой удаляют р-р тетраалкил-Pb, из нижней части — водн. слой, а снизу колонны периодич. открыванием шибера сбрасывают твердый шламм, который собирают в бункер. В. Уфимцев

55507 П. Получение циклогексана. Вортхёйсен, Энгел (Production of cyclohexane. Voorthuysen Jan Jacob Bernard van Eijk, Engel Willem Frederik). Канадск. пат. 509527, 25.01.55

1 мол. часть C_6H_6 смешивают с 1—5 (2) мол. частями метилциклогексана (I) (или концентрата I при прямой гонке газолина) и гидрируют смесь при 1—400 *ат* и 225—550° до превращения ~75% C_6H_6 в циклогексан; разгоняют реакционную смесь для отделения газов и низкокипящей смеси C_6H_6 и C_6H_{12} от смеси I и $C_6H_5CH_3$, после чего гидрируют низкокипящую фракцию при более низкой т-ре и выделяют циклогексан, практически свободный от C_6H_6. Упоминается получение C_6H_{12} при 340° и 21 *ата* в присутствии Ni-катализатора. Г. Швехгеймер

55508 П. Эфиры малеамовой кислоты (Meleamic esters) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 735302, 17.08.55

Соединения общей ф-лы $ArNHCOC(R')=C(R'')COOR'''$ (Ar — ароматич. остаток замещ. 1—5 органич. или электроотрицательными группами (R), не реагирующими с алифатич. спиртами, R′ и R″ — H или галоид; R‴ — алкил, аралкил, алкенил, а также их галоидные, сернистые или азотистые производные; причем R — органич. остаток, когда R′ = R″ = H, если R′ и R″ различны, положение галоида будет то же, что и в малеамовой к-те, полученной при р-ции ангидрида галоидомалеиновой к-ты с ароматич. амином) получают р-цией ангидридов соответствующих малеиновых к-т с подходящим ариламином и этерификацией получающихся при этом малеамовых к-т соединениями общей ф-лы R‴OH в присутствии катализаторов этерификации. В примерах упоминается получение метиловых эфиров N-(*о*-фенилфенил), N-(*п*-фенилфенил), N-(*п*-ацетилфенил)- и N-(*п*-нитрофенил)-хлормалеамовой к-т и бутилового эфира N-(2,5-дихлорфенил)-хлормалеамовой к-ты. Этерификацию проводят в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, а в случае последнего соединения превращением к-ты в соль и взаимодействием ее с C_4H_9J. Кроме упомянутых, можно этерифицировать N-(*о*-толил)-хлор-, N-(*п*-аминофенил) хлор-, N-(*п*-фенилфенил)-дибром-, N-(2-нитро-4-оксифенил)-хлор- и N-(*п*-бромфенил)-дихлормалеамовые к-ты. Заместителями в ароматич. ядре могут быть: алкил, аралкил, алкенил, арил, хлор, бром, меркаптотрихлорметилтио-, окси-, алкокси-, арилокси-, аминоалкиламино-, ариламино-, нитро-, нитрозо- или аминометильные группы. R‴ — предпочтительно алкил, не выше C_8H_{17}, т. е. CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9 или C_5H_{11}. Г. Швехгеймер

55509 П. Получение циклооктатетраена. Нагасава, Мацусава, Хасицумэ, Йосида (シクロオクタトラエンの製造方法. 長澤不二男, 松澤勝人, 樋爪源次郎, 吉田淸) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кубусики кайся]. Японск. пат. 3931, 9.06.55

Циклооктатетраен (I) получают из ацетилена над солями Ni (0,2—0,6% Ni) и карбидами (Ca, K, Na) при 40—150°, 3—30 *ат* в C_6H_6, тетрагидрофуране, $C_6H_5CH_3$ ацетоне, диоксане, эфире или сложных эфирах. В 500 *мл* C_6H_6 над 10 *г* CaC_2 и 5 *г* Ni-производного ацетоуксусного эфира (II) через 3 часа при 70°, 25 *ат* из C_2H_2 получают I, выход 55% (на 1 *г* металлич. Ni — 55 *г* I). В тех же условиях над 5 *г* Ni-производного ацетилацетона через 5 час. получают 50% I. С Ni-производным $CH_3COCH_2COOCH_3$ через 10 час. выход I — 80% (535 *г* I на 1 *г* Ni). В 500 *мл* $C_6H_5CH_3$ с 10 *г* CaC_2 и 1,5 *г* II через 4 часа при 150°, 25 *ат* из 100 *л* C_2H_2 получают I, выход 80%. Могут также применяться ксантогенат и цианид Ni. Н. Швецов

55510 П. Способ получения трициклодеканальдегидов или трициклодеканметилолов из дициклопентадиена. Бюхнер, Мейс, Рёлен (Verfahren zur Herstellung von Tricyclodekanaldehyden bzw. Tricyclodekanmethylolen aus Dicyclopentadien. Büchner Karl, Meis Josef, Roelen Otto) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 943885, 1.06.56

Трициклодеканальдегиды или трициклодеканметилолы, имеющие O-содержащие группы в 5-членном кольце, получают из дициклопентадиена (I), гидрированием в мягких условиях при т-ре <100° (лучше при 75—85°) до присоединения ⩽1 моля H_2 на каждый моль I, используя углеводороды в качестве разбавителя, с последующим корбонилированием образовавшейся смеси непредельных соединений. Трициклодеканальдегид выделяют или превращают в трициклодеканметилол (вероятного строения трициклодекан-[5,2,1,0^{2,6}]-метилол-4) при помощи гидрирования — гидратации. Первую

стадию проводят в присутствии высокоактивных осажденных катализаторов, содержащих металлы 8 группы периодической системы (лучше Ni, осажденный на кизельгуре), активированных щел.-зем. металлами. В качестве разбавителей применяют ароматич. или гидроароматич. углеводороды, в особенности кипящие $<150°$. Присоединение $CO + H_2$ ведут в присутствии соединений Co, образующих Co-карбонилгидриды (преимущественно со слабокислым р-ром $CoSO_4$ и $MgSO_4$), лучше при т-ре <160. В автоклаве с мешалкой (объем 4 *л*) смешивают 1,2 *л* технич. **I** и 1,2 *л* гептана со 100 *мл* восстановленного катализатора, состоящего из 100 ч. Ni, 10 ч. MgO и 50 ч. кизельгура, и обрабатывают H_2 при давл. 50—100 *ат* и т-ре 70°, причем в течение 30 мин. поглощается 188 норм. *л* H_2. Смесь отфильтровывают от катализатора гидрирования, фильтрат загружают в автоклав (емк. 9,6 *л*), содержащий 1,2 *л* водн. р-ра $CoSO_4$, прибавляют 0,1% гидрохинона и наполняют водяным газом до давл. 150—200 *ат* при 150°; в течение 3 час. поглощается 400 норм. *л* смеси $CO + H_2$. По окончании р-ции охлаждают, отделяют катализатор и для расщепления ацеталей нагревают с 50 *мл* воды до 200°, после чего охлаждают и отфильтровывают гидроокиси металлов. При перегонке половины реакционной массы выделяют альдегид $C_{11}H_{16}O$, т. кип. 113—115°/10 *мм*, d^{20} 1,045, $n^{20}D$ 1,5076, карбонильное число 330. Вторую половину обрабатывают H_2 при 130° в присутствии осажденного катализатора, содержащего 100 ч. Ni, 12 ч. MgO и 50 ч. кизельгура; при этом поглощается 120 норм. *л* H_2. Перегонкой восстановленного продукта при 10 *мм* рт. ст. выделяют спиртовую фракцию, выход 90%, d^{20} 1,047, $n^{20}D$ 1,5146, гидроксильное число 340. Получаемые альдегиды и их производные, в особенности трициклодеканметилол, пригодны в качестве пластификаторов, электроизолирующих и тормозных жидкостей и гидравлич. масел. В. Уфимцев

55511 П. Способ получения эфиров 1-циклогексилциклогексанон-2-карбоновой кислоты. Вадамори, Йосимура, Моригути, Осэ, Накамура (チクロヘキシル (1) チクロヘキサノン (2).カルボン酸 (1) エステルの表法. 和田 守哲治, 吉村嘉男, 森口昭司, 於勢眞輔, 中村政一) [大日本製薬 株式會 社, Дайниппон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 7872, 29.11.54

Из метилового или этилового эфира циклогексанон-2-карбоновой к-ты (**I**—к-та), при действии RONa или ROK, где R — CH_3 или C_2H_5, получают Na-или K-производные эфиров **I**, которые с циклогексилхлоридом, -бромидом (**II**) или -йодидом (**III**) дают эфиры 1-циклогексилциклогексанон-2-карбоновой к-ты (**IV** — к-та). 25 ч. этилового эфира **I** обрабатывают C_2H_5ONa (из 3,4 ч. Na и 50 ч. C_2H_5OH) и кипятят 24 часа с 24 ч. **II**. После разложения водой получают этиловый эфир **IV**, т. кип. 162—164° /11 *мм*, выход 9,77%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 114—115°. К C_2H_5ONa (из 4,6ч. Na и 11,7 ч. спирта в 150 ч. эфира) в 150 ч. ксилола, $C_6H_5CH_3$ или иного углеводорода при 100° добавляют 34 ч. этилового эфира **I**, затем 50 ч. **III** и кипятят 30 час. Получают этиловый эфир **IV**, выход 16,3%. Н. Швецов

55512 П. Способ получения циклогекса-диен-1,4-дикарбоновой-1,4 кислоты. Джонс (Verfahren sur Herstellung von Cyclohexa-1, 4-dien-1, 4-dicarbonsäure. Jones David Gwyn) (Imperial Chemical Industries Ltd). Пат. ФРГ 950285, 4.10.56

Циклогекса-диен-1,4-дикарбоновую-1,4 к-ту (**I**) получают нагреванием 1 вес. ч. циклогексан-2,5-диол-1,4-дикарбоновой к-ты (**II**), моноэфира **II** или диэфира **II** в жидкой фазе с 2—10 вес. ч. воды при т-ре $>150°$, лучше при т-ре $\sim 200°$. 22 *г* диметилового эфира **II** нагревают с 120 *мл* воды в автоклаве из нержавеющей стали 2 часа при 200°. Охлажд. реакционную смесь фильтруют, получают 10,9 *г*. **I**. Упариванием маточного р-ра получают 6,5 *г* продукта частичной дегидратации, который можно использовать повторно. В этом случае выход **I** составляет 95%, т. пл. $>300°$ (разл.). Продукт является совершенно чистым. Диметиловый эфир **I**, полученный р-цией **I** с CH_2N_2, имеет т. пл. 130°, УФ-спектры поглощения не имеют максимумов >260 А, что свидетельствует об отсутствии диметилового эфира терефталевой к-ты. **I** является промежуточным продуктом при получении терефталевой к-ты из диалкильных эфиров янтарной к-ты . В. Красева

55513 П. Полициклические двуосновные кислоты. Коэн, Микешка (Polycyclic dibasic acids. Cohen Charles A., Mikeska Louis A.) [Esso. Research and Engng Co.] Пат. США 24123, 28.02.56 (англ.)

Процесс получения дикарбоновых кислот, заключающийся в р-ции циклопентадиена (**I**) или алкилзамещ. **I** с мелкораздробленным Na в присутствии активаторов—безводн. низших алифатич. спиртов и обработке продукта р-ции CO_2 под давлением. Размер частиц Na должен быть $< 50\ \mu$; в качестве активаторов лучше всего использовать безводн. CH_3OH, C_2H_5OH или изо-C_3H_7OH в кол-вах менее эквимолекулярных по отношению к Na (обычно 0,1 моля). Роль активаторов, по-видимому, состоит в удалении загрязнений с поверхности Na или образовании небольших кол-в алкоголятов Na; давление CO_2 должно быть 3—67 *ат* (лучше 60—67 *ат*). Смесь 23 *г* Na и 500 *мл* ксилола помещают в 1 *л* сосуд из нержавеющей стали и при 120—125° дробят Na в течение 15 сек., мешалку обмывают 100 *мл* ксилола и дисперсию Na в ксилоле переносят в колбу, прибавляют 1—2 *мл* C_2H_5OH или изо-C_3H_7OH, при перемешивании добавляют в течение 1 часа 80 *г* свежеполученного **I** (20%-ный избыток), охлаждением удерживают т-ру при 30—35°, перемешивают 1 час. при 30—35°; содержимое колбы переносят в автоклав (из нержавеющей стали, никеля, монель-металла или футерованный серебром,), вводят 60—67 *ат* CO_2 и встряхивают в течение 12,5 час. (время р-ции можно сократить до 2 час., если проводить р-цию при 100°, сокращению времени р-ции способствует также энергичное перемешивание смеси), фильтруют, промывают петр. эфиром или этиловым эфиром, получают 128—134 *г* ди-Na-соли α-дициклопентадиендикарбоновой -3,7 к-ты (**II**), **II** растворяют в воде, кипятят несколько минут, добавляют разб. HCl, получают α-дициклопентадиендикарбоновую-3,7 к-ту (**III**), т. пл. 210° (из 50%-ного водн. CH_3OH или из 70%-ной водн. CH_3COOH). 75 *г* метилциклопентадиена (с т.кип. 73°) обрабатывают при 30° 23 *г* Na, активированного 1 *мл* безводн. изо-C_3H_7OH и диспергированного в 500 *мл* ксилола, Na-соль помещают в автоклав емкостью 1,8 *л* и обрабатывают CO_2 при 63 *ат* в течение 3 час., фильтруют, промывают эфиром, получают 136,8 *г* белой соли, которую обрабатывают HCl (к-той), получают диметил-α-дициклопентадиендикарбоновую-3,7 к-ту (**IV**), т. пл. 222—223° (из 70%-ной CH_3COOH). 22 *г* **III** гидрируют в 400 *мл* безводн. спирта над 100 *мг* PtO_2 при 3 *ат*, фильтруют, спирт удаляют в токе N_2, получают тетрагидродициклопентадиендикарбоновую -3,7 к-ту, т. пл. 193—194° (из 50%-ного спирта). Аналогично, из **IV** получают тетрагидро-**IV**. В р-цию с Na можно вводить смеси, напр.: смесь 90—10% **I** и 90—10% метилциклопентадиена, а также смеси этих углеводородов содержащие в качестве разбавителей парафины и ароматич. углеводороды, причем продукт р-ции содержит смесь **III** и **IV**. Эфиры высших спиртов и полученных к-т (ненасыщ. и насыщ) могут быть использованы как р-рители и пластификаторы для смол и пленкообразующих материалов; как модификаторы в смеси с другими ингридиентами при произ-ве алкидных смол, а также могут служить в качестве материалов при произ-

водстве полиэфиров типа смазочных в-в, и в качестве компонент спец. смазок. См. также РЖХим, 1956, 69558. Г. Швехгеймер

55514 П. Получение оксимов восстановлением нитропарафинов (Procédé pour la préparation des oximes par réduction des nitroparaffines) [De directie van de staatsmijnen in Limburg]. Франц. пат. 1 053 604, 03.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 53, 7788 (нем.)]

Оксимы получают восстановлением нитропарафинов H_2S в присутствии аминов (метил-, этил- или циклогексиламин, диэтил- и триэтиламин, анилин или диметиланилин, пиридин, пиперидин). Нитроциклогексан обрабатывают H_2S в присутствии пиперидина при 60°, образуется циклогексаноноксим. Н. Лапидес

55515 П. Получение ароматических углеводородов, в том числе и *п*-ксилола (Production of aromatic hydrocarbons comprising para-xylene) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 732786, 29.06.55

Углеводороды, в частности и *п*-ксилол, получают конденсацией ацетона с C_2H_2 в присутствии К-алкоголята 1-атомного спирта с 4—9 атомами С, гидролизом полученного продукта до 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, гидрированием последнего до 2,5-диметилгексен-3-диола-2,5 и (или) 2,5-диметилгександиола-2,5, дегидратацией их в жидкой фазе при нагревании с H_3PO_4, H_2SO_4, HCl или *п*-толуолсульфокислотой, $ZnCl_2$ или $(CH_3CO)_2O$, преимущественно содержащим небольшое кол-во H_2SO_4, с образованием 2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидрофурана и (или) 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофурана и контактированием последних при нагревании в паровой фазе с катализатором ароматизации. Применяемые алкоголяты готовят из спиртов, не смешивающихся или только слабо смешивающихся с водой, в частности вторичных спиртов, кипящих выше т-ры кипения 3-метилбутин-1-ола-3 (104°), но ниже т-ры кипения диспергирующих средств, применяемых при получении алкоголятов; пригодны циклогексанол, 2-гексанол, 2-гептанол, 2-пентанол и *втор*-бутанол. В качестве диспергирующих средств при получении алкоголятов применяют в-ва, кипящие выше т-ры кипения спирта, чтобы можно было удалить избыток спирта и воду; пригодны ароматич., гидроароматич. и парафиновые углеводороды (напр., ксилолы, кумол, *трет*-бутилбензол, триметилбензолы, декагидронафталин, нефтяные фракции) и высококипящие эфиры (напр., этилбутиловый эфир этиленгликоля). 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 получают конденсацией ацетона и C_2H_2 при 0—20°, преимущественно, с применением миним. избытка ацетона при молярных соотношениях ацетона к C_2H_2 1,7—2 : 1 и алкоголята к ацетону $\geqslant$1 : 1, затем прибавляют воду и отделяют диол или удаляют, содержащиеся в р-ре, воду, спирт и диспергирующее средство. Гидрирование проводят преимущественно в жидкой фазе с применением металлич. катализаторов (в частности, предварительно аминированного или скелетного Ni, Cu или Co) с образованием гексендиола и (или) гександиола, которые затем дегидратируют до производных фурана, и последние ароматизируют по англ. пат. 702360 и 702473. (См. РЖХим, 1955, 50174) В Уфимцев

55516 П. Производные дифенилметана (Diphenyl methane derivatives) [J. R. Geigy, A.-G.]. Англ. пат. 728280, 13.04.55

Соединения общей ф-лы 2-OH-4-R-5-X-6-R' $(C_6H)_2CH_2$ (X — Cl или Br; R и R' — H или CF_3, причем когда R = H, R' = CF_3, и наоборот) получают конденсацией *п*-галоидфенолов, не замещ. в положениях 2 и 6 и замещ. в положении 3 или 5 CF_3-группой (напр., 3-фторметил-4-хлорфенол), с CH_2O, параформом или конц. водн. р-рами CH_2O, предпочтительно в конц. H_2SO_4 в присутствии или отсутствие органич. р-рителей или разбавителей (напр., низших спиртов). В частности, указаны получение 2,2'-диокси-4,4'-*бис*-(трифторметил)-5,5'-дихлордифенилметана и отделение его от побочно образующихся соответствующих 6,6'-*бис*-(трифторметил)- и 4,6'-*бис*-(трифторметил)-замещ. изомеров. Г. Швехгеймер

55517 П. Способ разделения смеси 4-хлор- и 2-хлор-*m*-ксилола. Энгельберц (Verfahren zur Trennung von 4-Chlor- und 2-Chlor-*m*-xylol. Engelbertz Paul) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 950464, 11.10.56

Смесь хлорксилолов (I) сульфируют, 4-хлор-*м*-ксилолсульфокислота (II) выпадает из реакционной массы, содержащей 80—100%-ную H_2SO_4 (оптимальная конц-ия H_2SO_4 86—88%). II десульфируют обработкой перегретым паром при 175—180°. Образовавшийся 4-хлор-*м*-ксилол (III) непрерывно удаляют из реакционной массы. Выход III 90—92% от содержавшегося в исходной смеси. Маточный р-р, после кристаллизации II, содержащей главным образом 2-хлор-*м*-ксилолсульфокислоту и лишь немного II, обрабатывают перегретым паром при 170—185°, получают смесь I, обогащенную 2-хлор-*м*-ксилолом (IV), который затем выделяют, напр. вымораживанием. 106 *г* смеси I с т-рой замерзания около −40°, содержащую 88% III и 12% IV, сульфируют при 70—85° H_2SO_4 (565 *г* 97%-ной H_2SO_4 и 43 *г* воды) до полного растворения образца сульфомассы в воде. Прозрачную сульфомассу охлаждают до 0°. Через ~24 часа отфильтровывают кристаллич. II, отжимают и промывают ~50 *г* охлажденной льдом 88%-ной H_2SO_4. Промытую II смешивают с 150 *г* 97%-ной H_2SO_4 и обрабатывают при 170—185° перегретым паром, прибавляя к реакционной массе воду по каплям III, отгоняющийся с паром, отделяют и сушат. Получают технически чистый III с выходом ~90% от содержавшегося во взятой смеси. Из маточного р-ра после выделения II получают смесь I, обогащенную IV. III и IV являются полупродуктами для получения красителей. В. Красева

55518 П. Способ получения фенолов (Préparation des phénols) [The Distillers Co. Ltd]. Франц. пат. 1111249, 23.02.56

Гидроперекись общей ф-лы C(OH)(R")(R‴)AC(R)(R')(OOH), где R — H, алкил или алициклич. остаток, R', R" и R‴ — алкилы или алициклич. остатки и A — арил, в котором заместители находятся не у соседних атомов С, нагревают в присутствии H_2SO_4, SO_3 или глины, активированной к-той, при 40—100° в среде безводн. органич. р-рителя, напр. ацетона (I), C_6H_6 (II), $CH_3C_6H_5$, метилизобутилкетона, $(изо\text{-}C_3H_7)_2O$ или смеси этих в-в. При этом образуется карбинолфенол ф-лы C(OH)(R")(R‴)AOH, нагреванием которого с ангидридом к-ты можно получить сложный эфир алкенилфенола. К кипящему р-ру 0,15 вес ч. H_2SO_4 в 100 объемн. ч. безводн. I в течение 1 мин. прибавляют по каплям р-р 0,5 вес. ч. чистой гидроперекиси. *м*-(2-оксипропил-2)-изопропилбензола (III) в 50 объемн. ч. сухого II. Кипение усиливается за счет тепла р-ции. Через 5 мин. от начала р-ции отбирают пробу для определения гидроперекиси и в случае ее отсутствия смесь нейтрализуют прибавлением 1 вес. ч. MgO и фильтруют. Отгоняют р-ритель при т-ре ~20° (в вакууме), прибавляют немного II, нагревают до полного растворения и охлаждают. Выпавшие кристаллы *м*-(2-оксипропил-2)-фенола отфильтровывают и перекристаллизовывают из II, т. пл. 104—105°. Выход, считая на III, 30%. Р-р 14,5 вес. ч. III в 50 объемн. ч. сухого I прибавляют при перемешивании к кипящей суспензии 0,5 вес. ч. фуллеровой земли, обработанной к-той, в 90 объемн. ч. I. Перемешивают 20 мин., фильтруют, отгоняют в вакууме I, последние следы I отгоняют при 0,1 *мм*. Остаток кристаллизуется. После перекристаллизации из II получают 7,65 вес. ч. *м*-(2-оксипропил-2)-фенола, т. пл.

105—106°; выход 73%. Р-р 25 вес. ч. III в 100 объемн. ч. $(CH_3CO)_2O$ (IV) прибавляют к р-ру 0,1 ч. H_2SO_4 в 250 объемн. ч. IV при 60°. Т-ра поднимается до 80°. Через 5 мин. нейтрализуют H_2SO_4 безводн. CH_3COONa и кипятят 2 часа. Избыток IV и CH_3COOH отгоняют в вакууме, отфильтровывают Na_2SO_4 и фракционируют при 10 *мм*. Выход *м*-изопропенилфенилацетата 50%, т. кип. 123°/10 *мм*, n^{20} *D* 1,5300. При применении фуллеровой земли (вместо H_2SO_4) время разложения III 24 часа. После фильтрации продукт быстро перегоняют, а затем фракционируют. Выход 60%. Р-р 15 объемн. ч. чистой гидроперекиси *м*-(2-оксибутил)-(2-*втор*-бутил)-бензола в 60 объемн. ч. II прибавляют к кипящему р-ру 1 вес. ч. *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 100 объемн. ч. I, кипятят при перемешивании ~15 мин. до полного разложения перекиси. Нейтрализуют MgO, фильтруют, отгоняют I и II при т-ре ~20°. Остаток перекристаллизовывают из II. Получают *м*-(2-оксибутил-2)-фенол. При применении р-ра $C_6H_5SO_3H$ или CCl_3COOH в II получают тот же результат. В. Красева

55519 П. Способ расщепления органических гидроперекисей. Риндторф, Шмитт, Зодоман (Verfahren zum Spalten von organischen Hydroperoxyden. Rindtorff Ermbrecht, Schmitt Karl, Sodomann Heinrich) [Bergwerksgesellschaft Hibernia A.-G.]. Пат. ФРГ 944013, 7.06.56

Расщепление органич. гидроперекисей проводят при помощи минер. к-т (в особенности H_2SO_4) в центробежном насосе при заполнении только части его нормального объема, причем к-ту применяют в кол-ве, достаточном для отведения основной части теплоты р-ции. Напр., 50%-ную H_2SO_4, разб. ацетоном (I) до d^{15} 1,325, нагнетают в систему, в которой поддерживают т-ру 20°. Гидроперекись вводят при соотношении, напр., 14 объемн. ч. H_2SO_4 на 1 объемн. ч. гидроперекиси. Смесь направляют в последовательно включенный холодильник, затем в сборник с мешалкой и флорентийский сосуд, в котором отделяют разб. H_2SO_4 и возвращают в цикл. Отделенные продукты расщепления пропускают через 2-й флорентийский сосуд, нейтрализуют и подвергают перегонке. При расщеплении 41%-ной гидроперекиси кумола получают 23,8% фенола и 15,2% I, из 38%-ной гидроперекиси цимола—23,3% *n*-крезола и 12,8% I и из 39,5%-ной перекиси изопропилнафталина—27,5% нафтола и 9,7% I. В. Уфимцев

55520 П. Способ очистки фенолов, содержащих нейтральные масла. Каль (Způsob čištění surových fenolů, obsahujících neutrální oleje. Kahl Leopold). Чехосл. пат. 84688, 01.11.55

Неочищенные фенолы, содержащие нейтр. масла, обрабатывают водой до образования моногидратов, после чего подвергают многократной периодич. или непрерывной экстракции бензином с т. кип. 50—100°, свободным от ароматич. углеводородов. При этом примеси нейтр. масел устраняются. Напр., неочищ. C_6H_5OH (I), содержащий ~2% нейтр. масел (углеводородов), перемешивают с 17% воды, что соответствует образованию моногидрата I. Гидратированный неочищ. I перемешивают 5 раз с бензином, содержащим лишь алифатич. углеводороды с т. кип. 50—100°. При каждом перемешивании на 1 объемн. ч. гидратированного неочищ. I берут 1 объемн. ч. бензина и бензиновый экстракт отделяют. Экстрагированный гидрат I перегонкой освобождают от воды. Приведен пример с использованием экстракционной колонны. И. Елинек

55521 П. Способ переработки остатка, образующегося при перегонке неочищенных фенолов. Зейдлер, Вилле (Verfahren zur Aufarbeitung von bei der Destillation von Rohphenolen anfallenden Rückständen. Seidler Christian, Wille Hans) [Ges. fur Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 931654, 15.08.55

Остаток, образующийся при перегонке фенолов, получаемых щел. экстракцией смол и масел, содержащий высокомолекулярные фенолы и щелочь, перемешивают со значительным кол-вом воды (напр., в соотношении 1 : : 1), нейтрализуют при нагревании свободную щелочь и отделяют от водн. слоя слой высокомолекулярных фенолов, который фракционируют. 7,2 *т* остатка от перегонки фенольной фракции каменноугольной смолы (свойства: безводный, черный, при 100° едва текуч) нагревают до ~100° и размешивают с 8,4 *м*³ воды, по охлаждении до ~70° приливают при размешивании тонкой струей 1,55 *т* H_2SO_4, уд. в. 1,71, причем т-ра повышается до 78°, перемешивают еще 1 час до окончания выделения CO_2. После 3 час. отстаивания слои разделяют и удаляют 8,7 *м*³ слоя сульфатной воды, содержащей 30,4 *кг* экстрагируемых C_6H_6 фенолов с т. кип. 200—230°; кол-во отделенного от сульфатной воды промытого слоя составляет 7,5 *т* (свойства: d^{20} 1,064, содержание воды 10,9%, свободная кислотность 0,008% H_2SO_4, pH 4,5). 20 *т* этого слоя быстро перегоняют в вакууме, получают 2,2 *м*³ воды (из которой 41 *кг* фенолов отделяют в форме масла), 13 *т* безводн. высококипящих фенолов и 4,6 *т* пека, потери 0,2 *т*. Последующей дробной перегонкой высококипящих фенолов получают небольшое кол-во крезольной фракции, со значительным содержанием *м*-крезола, и ксиленольную фракцию, содержащую в основном 1,3,5-ксиленол, 1,2,4-ксиленол и их гомологи. Достигаемое увеличение выходов значительно и составляет 9,26% высших фенолов против получаемых обычно 5,81%. В. Уфимцев

55522 П. Способ получения новых замещенных кетонов. Фучик, Коржистек (Způsob přípravy nových substituovaných ketonů. Fučík Karel, Kořístek Stanislav). Чехосл. пат. 84851, 02.10.55

Производные 2,4-дикетохромана, полученные действием галоидирующих агентов (особенно SO_2Cl_2 или Cl_2), расщепляют на 4-оксикумарин или его производные. 10 *г* неочищ. 3,3-дихлор-2,4-дикетохромана, полученного действием SO_2Cl_2 на 4-оксикумарин после удаления галоидирующего агента размешивают с водой. С выделением CO_2 образуется 2-окси-α-дихлорацетофенон, который экстрагируют эфиром, и после отгонки р-рителя получают желто-зеленую жидкость, т. кип. 145°/ /30 *мм*. Приведены примеры получения 2-оксихлорбутирофенона, т. кип. 116°/0,5 *мм*; 2-окси-α-хлор-α-фенилацетофенона; т. пл. 64°, т. кип. 169°/1,6 *мм*; 1,3-дисалицоил-1,3-дихлорпропана, т. пл. 132°, и ω-дихлор-7-оксиацетофенона, т. пл. 122° (из воды). Новые замещ. кетоны можно применять как полупродукты в фармацевтич. пром-сти. И. Елинек

55523 П. Способ получения монометилового эфира терефталевой кислоты. Кацшман (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäuremonomethylester. Katzschmann Ewald) [Imhausen & Co. G. m. b. H]. Пат. ФРГ 949564, 20.09.56

Метиловый эфир *n*-толуиловой к-ты (I, к-та) окисляют O_2 или газами, содержащими O_2, при 80—250° (110—200°) в жидкой фазе. Процесс проводят под давлением в присутствии катализаторов (К) окисления (соли Co или Mn, напр. Co-соль I, или Co-соли низших жирных к-т с 6—12 атомами C, получающихся при окислении парафина). Можно окислять лишь часть метилового эфира I, отделять образовавшийся монометиловый эфир терефталевой к-ты (II, к-та), а затем продолжать окисление метилового эфира I, не добавляя К. Применяемая в качестве исходного в-ва I является побочным продуктом при произ-ве II окислением *n*-ксилола. 1000 *г* метилового эфира I (1,5 *л* в 1 мин.) вместе с 2 *г* смеси

Со-солей жирных к-т с 6—10 атомами С обрабатывают воздухом (1,5 *л* в 1 мин.) 8 час. при 120°. Кристаллич. монометиловый эфир II отсасывают при 30°, отмывают метанолом от метилового эфира I и сушат. Получают 240 *г* монометилового эфира II [кислотное число (КЧ) 313, число омыления (ЧО) 621, т. пл. 217°] и 800 *г* жидкого в-ва, содержащего К. Это жидкое в-во смешивают с 200 *г* свежего метилового эфира I и окисляют воздухом (1,5 *л* в 1 мин.) 5,5 час. при 140°, не добавляя свежий К. Получают 1050 *г* смеси, из которой охлаждением выделяют 285 *г*. монометилового эфира II (КЧ 310, ЧО 620, т. пл. 217°). 720 *г* обратного метилового эфира I, полученного в предыдущем опыте, смешивают с 530 *г* свежего метилового эфира I и окисляют воздухом (1,5 *л* в 1 мин.) 12 час. при 150°, не добавляя К. Из отходящих газов выделяют 165 *г* сублимировавшегося чистого монометилового эфира II, из охлажденной реакционной смеси отсасывают 175 *г* монометилового эфира II. Монометиловый эфир II является полупродуктом для получения полиэфиров II, применяемых для изготовления синтетич. волокон. В Красева

55524 П. Разделение изофталевой и терефталевой кислот. Мак-Киннис, Билс (Separation of isophthalic and terephthalic acids. McKinnis Art C., Bills John L.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2741633, 10.04.56

Смесь изофталевой (I) и терефталевой (II) к-т разделяют путем экстракции р-рителем (10—40 *мл* на 1 *г* I в смеси), состоящим из 65—95% алифатич. водорастворимого спирта или гликоля, содержащего 1—3 атома С(CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, *изо*-C_3H_7OH, C_4H_9OH, $(CH_2OH)_2$, $HO(CH_2)_3OH$, $HOCH_2CH(OH)CH_3$, $HO(CH_2)_2O\cdot(CH_2)_2OH$, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ и т. д.) и 5—35% воды, при 50—150°, причем I переходит в р-р. Смесь I (50 *г*) и II (50 *г*) обрабатывают 30 мин. при нагревании до 70° и перемешивании смесью (1450 *мл*) CH_3OH (85%) и воды (15%), фильтруют, осадок промывают при той же т-ре тем же р-рителем (100 *мл*). Получают 47 *г* 99%-ной II. От фильтрата отгоняют р-ритель и получают 50 *г* 97%-ной I. Жидкость от промывания II содержит 3 *г* смеси к-т, с преимущественным содержанием I. Б. Дяткин

55525 П. Бензилокси-2-нитро-α-[1-(1-нитроалкил)]-бензиловый спирт [Benzyloxy-2-nitro-α-(1-(1-nitroalkyl))-benzyl alcohols] [Upjohn Co.]. Англ. пат. 728013, 13.04.55

Бензилокси-2-нитро-α-1-(нитроалкил)]-бензиловые спирты общей ф-лы I [X — фенил, галоидфенил, алкоксифенил или алкилфенил; Y — H, фенил, галоидфенил, алкоксифенил или алкилфенил; R — H или алкил; во всех случаях алкил— 1—8 атомов С] получают

XCH(Y)O—C₆H₃(NO₂)—CHOHCHR(NO₂) I

конденсацией бензилокси-2-нитробензальдегида с 1-нитроалканом в присутствии гидроокиси щел. металла, после чего подкисляют соль полученного продукта. Конденсацию можно проводить на холоду в присутствии органич. р-рителя, напр. насыщ. алифатич. спирта. Конденсацией 4-, 5- и 6-бензилокси-2-нитробензальдегидов с CH_3NO_2 в присутствии водн.-спирт. р-ра KOH получают I (X = C_6H_5, Y = H, R = H) с $C_6H_5CH_2O$-группой в 4,5 и 6 положениях соответственно. Аналогично конденсацией с 1-нитроэтаном получают I (X = C_6H_5, Y = H, R = CH_3). Из 5-бензгидрилокси-2-нитробензальдегида и CH_3NO_2 получают I (X = Y= C_6H_5, R = H). Конденсацией 5-(*n*,*n*'-диметилбензгидрилокси)-2-нитробензальдегида с CH_3NO_2 получают I (X=Y=*n*-$CH_3C_6H_4$, R = H). 5-(*n*,*n*'-диметоксибензгидрилокси)-2-нитробензальдегид и CH_3NO_2 дает I (X = Y=, *n*-$CH_3OC_6H_4$, R = H) из 5-(*n*,*n*'-дихлорбензгидрилокси)-2-нитробензальдегида и CH_3NO_2 получают I (X = Y = *n*-ClC_6H_4, R = H). Указаны также некоторые другие аналогичные продукты. Бензилокси-β, 2-динитростиролы можно получать дегидратацией вышеуказанных спиртов. В. Уфимцев

55526 П. Способ получения диарилацетонитрилов, содержащих заместители у центрального углеродного атома. Каупп, Нольте (Verfahren zur Herstellung von am zentralen Kohlenstoffatom substituierten Diarylacetonitrilen. Kaupp Josef, Nolte Friedricht) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 933028, 15.09.55

Доп. к пат ФРГ 894394 (см. РЖХим, 1956, 55911). Способ получения замещ. диарилацетонитрилов общей ф-лы (R) (R') C (CN)CH_2CH_2COOR'', где R и R' — арилы, R''— остаток спирта, не обладающего основными свойствами, отличается тем, что динитрил α,α-диарилглутаровой к-ты обрабатывают при повышенной т-ре и в присутствии соответствующего спирта газообразным галоидоводородом (предпочтительно HCl-газом); 1000 вес. ч. динитрила α,α-дифенилглутаровой к-ты растворяют в 4000 объемн. ч. CH_3OH и в кипящий р-р пропускают 4 часа ток HCl-газа. Реакционную смесь разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Перегонкой экстракта выделяют метиловый эфир 4,4-дифенил-4-цианмасляной к-ты, выход 90—92%, т. кип. 204—205°/12 *мм*, т. пл. 39,6°. Применяя соответствующие спирты, аналогично получают бутиловый эфир 4,4-дифенил-4-цианмасляной к-ты, выход 85—90%, т. кип. 220—222°/0,9 *мм* и бензиловый эфир этой же к-ты, выход 80—95%, т. пл. 64,8°. В. Красева

55527 П. Способ получения 2-амино-5-нитробензол-1-сульфофторидов. Мериан (Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-5-nitrobenzol-1-sulfonsäurefluoriden. Merian Ernst) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 948160, 30.08.56

2-амино-5-нитробензолсульфофторид (I), а также его производные, замещ. в положении 3 галоидом, алкилом, трифторметильной, алкоксильной или нитрогруппой, получают обработкой соответствующего сульфохлорида солью HF, преимущественно в водн. суспензии. Для введения галоида I можно обрабатывать галоидирующим средством. 372 ч. 2-амино-5-нитробензолсульфохлорида и 400 ч. воды размешивают со 100 ч. NaF, нагревают при 100°, по окончании р-ции разбавляют водой, охлаждают, фильтруют и промывают до отсутствия Cl', полученный 2-амино-5-нитробензолсульфофторид, т. пл. 163° (из сп.). Аналогично получают следующие I (указаны заместитель в положении 3 и т. пл. в ° С): Cl, 132; CH_3, 268; CF_3, 301; OCH_3, 167; NO_2, >290. 55 ч. 2-амино-5-нитробензолсульфофторида размешивают в 350 ч. 30%-ной HCl, приливают при 0°—5° р-р 11 ч. $NaClO_3$ в 20 ч. воды при размешивании, по окончании р-ции разбавляют водой, отфильтровывают и промывают 2-амино-3-хлор-5-нитробензолсульфофторид, т. пл. 132° (из сп.). I применяют в качестве промежуточных продуктов для красителей. В. Уфимцев

55528 П. Производство нитрованных ароматических β-оксиэтилсульфонов (Manufacture of nitrated aromatic β-hydroxyethyl sulphones) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm. Meister, Luchius & Brüning]. Англ. пат. 735511, 24.08.55

Метод заключается в обработке β-оксиэтиларилсульфонов или их арильных производных конц. H_2SO_4, нитровании полученных таким образом эфиров серной к-ты и омылении образующихся при этом нитрованных эфиров серной к-ты при 80—110°. Образующиеся $O_2NRSO_2CH_2CH_2OH$ (где R — ароматич. радикал, предпочтительно бензольного ряда) могут быть восстановлены до соответствующих аминосоединений; —SO_2CH_2·

·CH_2OH-группа может быть превращена в $SO_2CH=$ $=CH_2$ при обработке эфиров серной к-ты щелочью. $C_6H_5SO_2CH_2CH_2OH$ обрабатывают конц. H_2SO_4 при т-ре $\leqslant 30°$, на продукт действуют смесью H_2SO_4-HNO_3 и нагревают до 40°, смесь разбавляют водой и кипятят, получают, вероятно, *м*-$O_2NC_6H_4SO_2CH_2CH_2OH$, аналогично получают: NO_2-*n*-$CH_3C_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$, смесь *o*-CH_3-*n*-$O_2NC_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$ и *o*-CH_3-*o'*-$O_2NC_6H_3SO_2$·CH_2CH_2OH (можно разделить кристаллизацией), *o*-CH_3-*м*-Cl-*o'*-$O_2NC_6H_2SO_2CH_2CH_2OH$, смесь нитропроизводных 2-нафтил-β-оксиэтилсульфона, *o*-Cl-*м*-$O_2NC_6H_3SO_2$·CH_2CH_2OH, *м*-NO_2-*n*-$ClC_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$ (из *n*-ClC_6H_4·$SO_2CH_2CH_2OCOCH_3$), *o*-O_2N-*n*-$BrC_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$, вероятно, (*o*-CH_3O-*n*-O_2N-*м'*-$(HOCH_2CH_2SO_2)C_6H_2NH)_2CO$; *o*-$NH_2$-*n*-$NO_2C_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$ (из *o*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2$·CH_2CH_2OH), *м*-NO_2, *n*-$NH_2C_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$ (из *n*-CH_3·$CONHC_6H_4SO_2CH_2CH_2OH$), *м*-NO_2-*n*-$NH_2C_6H_3C_6H_4SO_2$·CH_2CH_2OH-*n* (из *n*-$CH_3CONHC_6H_4C_6H_4SO_2CH_2CH_2OH$-*n*), вероятно *o*-$NO_2$-*n*-$NH_2C_6H_3C_6H_4SO_2CH_2CH_2OH$-*n* (из *n*-$H_2NC_6H_4C_6H_4SO_2CH_2CH_2OH$-*n*), 4 (?)-$NO_2$-2,6-ди-(β-оксиэтилсульфонил) нафталин, *м*-NO_2-*n*-$OHC_6H_3SO_2CH_2CH_2$·OH, *м*, *м'*-$(NO_2)_2$-*n*-$OHC_6H_2SO_2CH_2CH_2OH$ (из *м*-NO_2-*n*-$OHC_6H_3SO_2CH_2CH_2OH$). Г. Швехгеймер

55529 П. Бисазид дифенилоксид-*n*,*n'*-дисульфокислоты. Хантер [(*p*,*p'*-Oxybis (benzenesulfonylazide) and process. Hunter Byron A.)] [United States Rubber Co.]. Пат. США 2741624, 10.04.56

Метод получения бисазида дифенилоксид-*n*,*n'*-дисульфокислоты (I), применяемого в качестве газообразующего агента в произ-ве губчатой резины и пластмасс, заключающийся в обработке $NaNO_2$ суспензии соответствующего гидразида (II) в CH_3COOH. I обладает рядом преимуществ перед II, который также является хорошим газообразующим средством: при разложении I не выделяется вода, он лучше растворяется в органич. в-вах, в том числе и пластификаторах. Р-ция идет по схеме $(H_2NNHSO_2C_6H_4)_2O + 2HONO \rightarrow (\overline{N=N}NSO_2\cdot C_6H_4)_2O + 4H_2O$. $NaNO_2$ применяют в мол. соотношении с II 2 : 1 или 3 : 1. Напр., 0,28 моля II суспендируют в 8,74 моля лед. CH_3COOH. При перемешивании добавляют в течение часа 0,84 моля сухого $NaNO_2$, при этом т-ра смеси поднимается до 50°, через 1 час. разбавляют водой, полученный кристаллич. продукт фильтруют, промывают водой и сушат. Выход сухого продукта 95%, т. пл. технич. 94—98°, 97—98° (из сп.). Для получения губчатой резины в композицию вводят 1,5 вес. ч. I на 100 вес. ч. каучука и после вулканизации получают светлый продукт, без запаха, однородной губчатой структуры. И. Дорман

55530 П. Способ получения новых тиоэфиров и их солей (Menetelmä uusien tioeeterien ja niiden suolojen valmistamiseksi) (Cilag A.-G.). Фин. пат. 27854, 10.09.55

Тиоэфиры общей ф-лы 2-HX-4-HY C_6H_3SR, где X и Y — атомы O или NH-группа, R — алкил или арил, которые содержат в цепи атом O или S и могут иметь заместителями OH- или COOH-группу, получают р-цией соединения общей ф-лы 2-HX-4-HYC_6H_3SH с реакционноспособными сложными эфирами спиртов общей ф-лы ROH, в которых карбоксильные группы (если они содержатся) должны быть этерифицированы. В получаемом продукте р-ции омыляют имеющиеся сложноэфирные группы и получают соответствующую соль тиоэфира. Б. Фабричный

55531 П. Способ перегруппировки нафталевой кислоты в нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту. Ревке, Ширп (Verfahren zur Umlagerung von Naphtalsäure in Naphtalin-2,6-dicarbonsäure. Raecke Bernhard, Schirp Hubert) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932125, 25.08.55

Способ заключается в нагревании дикалиевой соли нафталевой к-ты (I, к-та) в автоклаве при т-ре > 340° в атмосфере CO_2. Присутствие воды снижает выход. Применение чистой соли I необязательно, она может быть смешана с нейтр. материалами (песок, кокс, кусочки металла) или инертными солями (K_2CO_3, K_2SO_4, KCl). Можно использовать смеси в-в, образующих ди-K-соль I, напр. ангидрид I вместе с K_2CO_3 56 *г* безводн. K_2CO_3 и 80 *г* ангидрида I нагревают 6 час. при 390° во вращающемся автоклаве, в который до начала нагревания нагнетают CO_2 до 50 *ат*. Максим. давление достигает 150 *ат*. Неочищ. продукт (108 *г*) измельчают и кипятят с 400 *мл* воды. Из фильтрата прибавлением HCl осаждают свободную нафталин-2,6-дикарбоновую к-ту (II), которую очищают кипячением с водой (3 раза по 400 *мл*). Выход очищ. II 23,3 *г* (27%); получен дихлорангидрид II, т. пл. 186—187°; диметиловый эфир II, т. пл. 183—184°; диамид II, т. пл. 360° (сублимация). Б. Фабричный

55532 П. Способ каталитического гидрирования (Procédé d'hydrogénation catalytique) [Laporte Chemicals Ltd] Франц. пат. 1110299, 10.02.56

Предложен способ приготовления металлич. Pd-катализатора (К), осажденного на активированной TiO_2 с размером частиц 0,025—2,5 *мм*, для получения алкил- или арилантрахингидрона или алкил-, арилантрагидрохинона гидрированием алкил- или арилантрахинона (I). Поученные в-ва окисляют O_2 или газом, содержащим O_2, получая H_2O_2 и исходный алкил- или арилантрахинон. 800 *л* суспензии TiO_2, содержащей 250 *г* TiO_2 в 1 *л*, разбавляют до 2 *л*. Медленно при перемешивании прибавляют водн. NH_3 до достижения pH 7. Отфильтровывают осадок, промывают и сушат при 120°. Растирают и просеивают через сито с отверстиями 0,152 *мм* и затем через сито с отверстиями 0,066 *мм*. 40 *г* полученной TiO_2 обрабатывают 400 *мл* р-ра Na_2PdCl_6, содержащего в 1 *л* 3,3 *г* $PdCl_2$ и 2,2 *г* NaCl, и сушат, не прекращая перемешивания, на водяной бане. Суспендируют К, содержащий 2,2% Pd, в р-ре, содержащем 100 *г* этилантрахинона в 1 *л* смеси равных объемом C_6H_6 и ацетата метилциклогексанола (кол-во К 10 *г* в 1 *г*) и гидрируют при нормальном давлении. Определяют кол-во образовавшегося 2-этилантрагидрохинона и выражают результат в виде кол-ва, эквивалентного образованию H_2O_2 на 1 *г* К в 1 час. С указанным К получают 4,5 *г* H_2O_2. С Pd-катализатором, осажденным на γ-Al_2O_3, выход H_2O_2 составляет 2,5%. 30 *г* TiO_2, обработанной водн. NH_3, высушенной и просеянной, смачивают водой и прибавляют 30 *мл* р-ра $PdCl_2$, содержащего 20 *г* Pd в 1 *л*, и 10 *мл* конц. HCl, перемешивают 2—5 мин., отфильтровывают и промывают осадок 20 *мл*. воды. Добавляют водн. NaOH (содержащий 5 *г* NaOH в 1 *л*) до pH 9—10, промывают водой до pH 7—8, отжимают и сушат при 120°. С полученным К выход H_2O_2 составляет 5,5 *г* на 1 *г* К в 1 час. После восстановления отделяют полученное в-во от К, окисляют, экстрагируют H_2O_2 водой, а I снова гидрируют с тем же К до полной потери активности. Всего на 1 *г* К получают 80 *г* H_2O_2. Для регенерации К его промывают C_6H_6 и нагревают 18 час. при 250° в токе воздуха. После регенерации на 1 *г* К получают 93 *г* H_2O_2. К 120 *мл* р-ра, содержащего 250 *г* $TiCl_4$ в 1 *л*, прибавляют р-р, содержащий 10 *г* NaOH в 1 *л*, до pH 8. Промывают осадок, сушат 15 час. при 120°, измельчают и просеивают. К 10 *г* частиц размером 0,152—0,066 *мм* прибавляют 100 *мл* р-ра, содержащего 3,3 *г* $PdCl_2$ и 4,4 *г* NaCl в 1 *л*, перемешивают 15 мин., добавляют HCl, до pH 7. Декантируют, промывают и сушат К при 120°. С 10% этого К гидрируют 2-*трет*-бутилантрахинон при 1 *ат* в присутствии р-рителей. Выход H_2O_2 2,5 *г* на 1 *г* К в 1 час. В. Красева

55533 П. Способ стабилизации тетрагидрофурана. Вегнер, Фукс (Stabilisierungsmittel für Tetrahydrofuran. Wegner Hedy (geb. Litzinger),

Fuchs Otto) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 948506, 6.09.56

Для стабилизации тетрагидрофурана (I) применяют соединения Cu^+, в особенности Cu_2Cl_2. При кипячении 250 *г* I в течение от 2 до 6 час. с 10 *г* твердого KOH, 0,5 *г* безводн. $FeSO_4$, 1 *г* твердого NaH SO_3, 0,5 *г* *n*-крезола или 2 *г* активированного C значительное кол-во присутствующих перекисей остается неразложенным. Перекиси разлагаются при кипячении 250 *г* I: в течение 6 час. с 0,5 *г* пористой, восстановленной H_2 при 200° Cu или 3 час. с 1 *г* Cu; 1,5 часа с 0,5 *г* технич. Cu_2Cl_2 или 30 мин. с 1 *г* технич. Cu_2Cl_2; 30 мин. с 0,5 *г* чистого Cu_2Cl_2 (полученного по пат. ФРГ 830948). Приведены еще 2 примера предохранения I от образования перекисей при хранении прибавлением Cu_2Cl_2. В. Уфимцев

55534 П. Способ получения пирона-4. Дорнов, Ише (Verfahren zur Herstellung von Pyron-(4). Dornow Alfred, Ische Friedrich) [Chemische Werke Hüls A. G.]. Пат. ФРГ 9538796, 6.12.56

Функциональные производные 1-метоксипентен-1-ин-3-аля-5, напр. диметил-, метилэтил-, этилбутил, диэтил- или гликольацетали, полученные р-цией Mg-производных 1-метоксибутен-1-ина-3 с соответствующими эфирами муравьиной или ортомуравьиной к-ты, обрабатывают примерно эквивалентным кол-вом воды (лучше в присутствии катализатора, напр. H_2SO_4, H_3PO_4, BF_3, $HgSO_4$) при т-ре $\geqslant 65°$. Циклизацию лучше проводить в присутствии р-рителей, смешивающихся с водой или растворяющих значительное кол-во воды, напр., низших алифатич. спиртах (C_2H_5OH), диоксане или тетрагидрофуране. Катализатор берут в кол-ве $\sim$ 1 вес. % от веса исходного в-ва. Выход пирона-4 (I) составляет >90%. К р-ру 10 ч. диэтилацеталя 1-метоксипентен-1-ин-3-аля-5 в 30 ч. CH_3OH прибавляют 1 ч. воды и 0,1 ч. H_2SO_4 и перемешивают 1 час. при 65°. Продукт р-ции нейтрализуют содой, фильтруют и перегоняют. Получают 4,8 ч. I, выход 92%, т. кип. 31,5°. I является промежуточным в-вом для различных синтезов, особенно для получения лекарственных веществ. В. Красева

55535 П. 2-замещенные хромоны и способ их получения (2-substituted chromone compounds, and a method of making same) [Wander A.-G., Dr. A.]. Англ. пат. 728767, 27.04.55

Хромоны общей ф-лы (I), где $R^1 — R^4$—H-атомы или $\geqslant 1$ из них алкилы или алкоксигруппы с $\leqslant 4$ атомами C, R^5 — H или алкил с $\leqslant 3$ атомами C, а $X — C_nH_{2n} \cdot NR_6R^7$ (R^6 — H, алкил или ацил с $\leqslant 4$ атомами C, R^7 — алкил или ацил с $4 \leqslant$ атомами C, а *n* — целое число), радикал $C_nH_{2n}Y$ (где Y — незамещ. или замещ. в ядре алкилами одноядерный N-гетероциклич. радикал, а *n* — целое число) или же незамещ. или замещ. в ядре алкилами N-гетероциклич. радикал, связанный с 2-C-атомом хромона C — C-связью, получают конденсацией соединений общей ф-лы II с эфиром к-ты общей ф-лы XCOOH ($R^1 — R^5$ и X имеют вышеуказанные значения (в присутствии щел. металла, его гидрида, амида или алкоголята и последующей циклизацией полученного дикетона конц. к-той (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4). Конденсацию лучше проводить в р-рителе (C_5H_5N, α-пиколин, диоксан), а замыкание кольца — при 20°. Так, хлоргидрат 2-(диметиламинометил)-хромона получают конденсацией *o*-оксиацетофенона с этиловым эфиром диметиламиноуксусной к-ты в C_5H_5N в присутствии NaH и циклизацией выделенной Na-соли дикетона в холодной конц. HCl). Описано также получение хромонов, замещ. в положении 2 β-диметиламиноэтил-, β-диэтиламиноэтил-, *н*-дибутиламиноэтил-, β-ацетиламиноэтил-, пиперидинометил-, морфолинометил-, β-пиперидиноэтил-, β-морфолиноэтил и 5′-тиазолил-2-метил-, β-диметиламинопропил-, 2′-, 3′-, и 4′-пиридил-2′-, 3′- и 4′-пиперидил-, 2′-, 3′- и 4′-N-метил- и 4′-N-этилпиперидил, а также 2′-пирролил-3′-пиразолил-, 2′- и 4′-тиазолил и 2′-имидазолил-; заместители в ароматич. ядре в положении 6, 7 и 8 CH_3-, в положении 5, 6, 7 и 8 CH_3O-, в положении 5 C_2H_5O-, *н*-C_3H_7O- или *н*-C_4H_9O-группы и в положении 6 *изо*-C_3H_7O-группа при одновременном присутствии CH_3-группы в положении 3. Я. Кантор

55536 П. Способ получения новых производных 3,5-диоксопиразолидина. Майер, Немечек, Чтвртник (Způsob přípravy nových odvozenin 3,5-dioxopyrazolidinu. Mayer Jiří, Němeček Oldřich, Čtvrtník Josef). Чехосл. пат. 85569, 15.02.56

Для получения производных 3,5-диоксопиразолидина общей ф-лы $R'COCH_2CH_2\overline{C(R')CON(R')N(R')CO}$, (R′ — H или алкил, R″ — H, алкил, арил или аралкил) 3,5-диоксопиразолидин малоновую к-ту (или ее производное) конденсируют с дигалоидолефином, у которого один атом Cl находится при атоме C, соединенном двойной связью, а второй атом Cl при атоме C, связанном простой связью. На полученное галоидалкениловое соединение действуют H_2SO_4, образовавшийся кетон, в случае применения малоновой к-ты или его производного, подвергают конденсации с производным гидразина для образования диоксопиразолидинового кольца, продукт обрабатывают водой или льдом. 12 *г* 4-хлоркротил-3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидина, полученного конденсацией 1,3-дихлорбутилена-2 с эфиром малоновой к-ты и последующей конденсацией образовавшегося γ-этилхлоркротилмалоната с гидразобензолом, растворяют в 150 *мл* CCl_4 и в течение 2 час. при перемешивании прибавляют по каплям 20 *мл* конц. H_2SO_4. По окончании выделения HCl ($\sim$1 час.) верхний слой отделяют, а нижний, содержащий H_2SO_4, выливают тонкой струей при перемешивании в 1 *л* смеси воды со льдом. Выделившийся 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-бутанонилпиразолидин (I) ф-лы $CH_3COCH_2CH_2\overline{CON(C_6H_5)N(C_6H_5)CO}$ отсасывают и промывают водой. Выход >90%, т. пл. 127° (из разб. ацетона). Действием 1,3-дихлорбутилена-2 на $CH_2(COOC_2H_5)_2$ получают $CH_3CCl{=}CHCH_2CH \cdot (COOC_2 \cdot H_5)_2$, который обработкой конц. H_2SO_4 превращают в $CH_3COCH_2CH_2CH \cdot (COOC_2H_5)_2$, т. кип. 150°/14 *мм*, семикарбозон, т. пл. 116—117°. Конденсацией $CH_3 \cdot COCH_2CH_2CH \cdot (COOC_2H_5)_2$ с гидразобензолом в среде р-ра C_2H_5ONa в C_2H_5OH получают I. Вместо 1,3-дихлорбутилена-2 можно использовать $CH_2 = CHCCl = CH \cdot CH_2CH_2Cl$, $CH_2 = CH — CH = CClCH_2CH_2Cl$ или $CH_3CH_2CCl = CHCH_2CH_2Cl$. Получаемые соединения можно применять как продукты и полупродукты в фармацевтич. пром-сти и для произ-ва красителей. И. Е.

55537 П. Способ получения монозамещенных пиперазинов. Фудзии, Томино, Ватанабе (モノ置換ピペラジン類の製造法．藤井輝一，宮野耕一，渡邊博恭） [田邊製薬株式會社, Танабэ Сэйяку Кабусики Кайся]. Япон. пат. 5228, 21.08.54

В моноформилпиперазин (I) ф-лы $OHC\overline{NCH_2CH_2NH \cdot CH_2CH_2}$ известным способом вводят алкил или аралкил, после чего полученный 1-алкил- или 1-аралкил-4-формилпиперазин общей ф-лы $OHC\overline{NCH_2CH_2NRCH_2CH_2}$ (R — алкил или аралкил) подвергают гидролизу

при котором получают 1-алкил- или 1-аралкилпиперазин общей ф-лы $HNCH_2CH_2NRCH_2CH_2$. К 22,8 ч. I при 90° приливают по каплям смесь 20 ч. 33%-ного р-ра CH_2O и 12,8 ч. 80%-ной HCOOH и нагревают при 90° еще ~30 мин., отгоняют в вакууме воду, затем перегонкой остатка выделяют 21 ч. 1-метил-4-формилпиперазина, выход 82%, т. кип. 102—104°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 193—194° (разл.). 21 ч. 1-метил-4-формилпиперазина и 150 ч. 10%-ной HCl кипятят ~1 час, упаривают, подщелачивают избытком конц. р-ра NaOH, продукт извлекают эфиром, сушат твердым NaOH, эфир отгоняют и перегонкой выделяют 13,8 ч. 1-метилпиперазина, выход 84,6%, т. кип. 133—136°; пикрат, т. пл. 270—271° (разл.). К 22,8 ч. I при 90° приливают по каплям смесь 5,4 ч. *н*-C_3H_7CHO и 13,5 ч. 80%-ной HCOOH и нагревают при 90° еще 30 мин., по охлаждении подщелачивают NaOH и извлекают C_6H_6, сушат и перегонкой выделяют 27 ч. 1-*н*-бутил-4-формилпиперазина, т. кип. 135—140°/7 *мм*. Гидролизом 17 ч. 1-*н*-бутил-4-формилпиперазина получают 11 ч. 1 *н*-бутилпиперазина. К 22,8 ч. I прибавляют смесь 24 ч. C_6H_5CHO и 15 ч. 80%-ной HCOOH, нагревают при 130—140°, после чего обрабатывают, как указано выше, и перегонкой выделяют 29 ч. 1-бензил-4-формилпиперазина (II), т. кип. 187—189°/4 *мм*. II гидролизуют 10%-ной HCl, получают 1-бензилпиперазин, выход 85%, т. кип. 108—110°/ 1 *мм*. К р-ру 22,8 ч. I в 80 ч. спирта прибавляют 11 ч. Na_2CO_3, затем при перемешивании и сильном кипении приливают 30,5 ч. $C_6H_5CH_2Cl$, кипятят 2 часа, фильтруют, из фильтрата отгоняют спирт, остаток подщелачивают и извлекают C_6H_6, экстракт сушат и перегонкой выделяют 32 ч. II, гидролизом которого получают 1-бензилпиперазин. К р-ру 22,8 ч. I в 80 ч. спирта прибавляют 11 ч. Na_2CO_3 и 26 ч. $C_2H_5 \cdot Br$, перемешивают ~4 час. при 30—40°, перегонкой выделяют 22,7 ч. 1-этил-4-формилпиперазина, т. кип. 108—110°/ 3 *мм*; гидролизом 14,2 ч. последнего получают 9,7 ч. 1-этилпиперазина. В. Уфимцев

55538 П. Способ получения метилтиоурацила. Кольмай (Verfahren zur Herstellung von Methylthiouracil. Kohlmay Karl. Heinz). Пат. ГДР 9511, 12.04.55

К смеси 350 *г* абс. C_2H_5OH прибавляют 70 *г* свежепрокаленного Na_2SO_4, 50 *г* технич. безводн. NaOH и 92 *г* тиомочевины и кипятят ~5 мин., затем при периодич. встряхивании прибавляют за ~10 мин. 156 *г* ацетоуксусного эфира. Смесь кипятят 20 мин. После охлаждения отсасывают осадок, растворяют его в 2 *л* дистил. воды, р-р нагревают с активированным углем. Бесцветный фильтрат подкисляют (по конго) конц. HCl. Кристаллич. метилтиоурацил (I) отсасывают, промывают спиртом и сушат при 70°. Упариванием спиртового фильтрата получают дополнительное кол-во I. Общий выход I 100 *г*. Б. Фабричный

55539 П. Способ производства 6-меркаптопурина и промежуточных продуктов для его получения. Хитчингс, Элион (Process of manufacture of 6-mercaptopurine and intermediate therefor. Hitchings George H., Elion Gertrude B.) [Burroughs Wellcome & Co (U. S. A.) Inc.]. Пат. США 2721866, 25. 10. 55; 2724711, 22.11.55

4-амино-5-нитро-6-хлорпиримидин восстанавливают кислым сульфидом щел. металла в 4,5-диамино-6-меркаптопиримидин (I), который при нагревании с HCOOH образует 7-аминотиазоло-(5,4-*d*)-пиримидин, нагреванием последнего в присутствии щелочи получают 6-меркаптопурин (пат. 2721866). Растворением I в водн. HCOOH получают 4-амино-5-формамидо-6-меркаптопиримидин (пат. 2724711). В. Красева

55540 П. Пирролинохинолины и способ их получения (Pyrrolinoquinolines and processes for making same) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 725745, 9.03.55

Пирролинохинолины общей ф-лы I (R — H, алкил, диалкиламиноалкил или аралкил; R′ — H, алкил, карбоксил или N-алкилкарбамил; R″ — один или два заместителя: H, OH, алкоксил, N-алкилкарбамил или галоид; причем атомы в положениях 8 и 9 могут составлять часть иного гетероциклич. кольца) получают р-цией 3-(β-галоидэтил-)-4-галоидхинолинов при нагревании в р-рителе (напр., в спирте или феноле) с NH_3 или первичными аминами (напр., алкиламинами, аралкиламинами, оксиалкиламинами или аминоалкиламинами). При применении NH_3 в качестве продукта р-ции образуются соединения с незамещ. при N пирролиновым кольцом, которые затем можно превратить в N-замещ. соединения действием металлов (напр., Na, K или Li) или Mg-органич. соединений с последующей р-цией с галоидными алкилами или аралкилами или окси- или аминозамещ. алифатич. спиртами. Приведены примеры получения следующих соединений: 4-метил-, 1-метил-, 4-метил-6-метокси-, 1-метил-4-N-метилкарбамил-, 1-метил-4-карбокси-, 6-метокси-, 1-бензил-4-метил-6-этокси-, 1,4-диметил-, 1,4-диметил-6-метокси-, 1,4-диметокси-6-этокси-, 1,4-диметил-7-окси-, 1,4-диметил-7-метокси-, 1,4-диметил-8-окси-, 1,4-диметил-8-метокси-, 1,4-диметил-8-этокси-, 1,4-диметил-8-N-метилкарбамил-, 1-β-диметиламиноэтил-4-метил-6-метокси-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-6-окси-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-6-метокси-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-6-метокси-9-хлор-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-7,8-диметокси-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-8-хлор-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-8-метокси-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-7-окси-, 1-β-диэтиламиноэтил-4-метил-7-метокси-, бензофурано-[9,8-*b*]-1,4-диметил-6-метокси-, бензопирроло-[9,8-*b*]-1-β-диэтиламиноэтил-4-метил- и бензопирроло-[8,9-*b*]-1,4-диметил-2,3-дигидропирролохинолины. Описаны также соли этих соединений с малеиновой к-той, HCl, HBr и 1,5-нафталиндисульфокислотой. 2-карбэтокси-3-(β-хлорэтил)-4-хлорхинолин получают обработкой $POCl_3$ продукта, образующегося при насыщении HCl-газом суспензии Na-соли γ-бутиролактон-α-этилоксалата в смеси $CHCl_3$ и анилина. Бензопирроло-[5,6-*b*]-2-метил-3-β-хлорэтил-4-хлор-, бензопирроло-[6,5-*b*]-2-метил-3-β-хлорэтил-4-хлор- и бензофурано-[5,6-*b*]-2-метил-3-β-хлорэтил-4-хлор-8-метоксихинолины получают конденсацией α-ацето-γ-бутиролактона с 2-аминокарбазолом, 3-аминокарбазолом или 2-амино-3-метоксидифенилоксидом, соответственно, в условиях, пригодных для образования оснований Шиффа и циклизации полученных продуктов обработкой $POCl_3$. В. Уфимцев

55541 П. Способ выгрузки меламина. Маккей (Method of discharging melamine. Mackay Johnstone S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510108, 15.02.55

Способ выгрузки жидкого меламина (I) из зоны повышенного давления в зону, находящуюся под почти атмосферным давлением, состоит в том, что жидкий I, после спуска из 1-й зоны во 2-ую, испаряют, смешивая его во 2-й зоне в мол. соотношении ⩾3,5 : 1 с инертным к I газом, с начальной т-рой⩾354°, напр. с NH_3, в частности при т-ре ~450° с NH_3 в мол.соотношении $NH_3 : I = 6 — 12 : 1$; из смеси газов I выделяют охлаждением. Приведена схема установки. Я. Кантор

55542 П. Фторцианураты. Холт, Мейнард (Fluorocyanurates. Holt Harold S., Maynard

John T.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2741606, 10.04.56

Эфиры циануровой к-ты, *транс*-(полифторалкил) цианураты [2,4,6-*транс*-(полифторалкокси)-1,3,5-триазины ф-лы $X(CF_2)_mCH_2OC = NC[OCH_2(CF_2)_nX'] = NC[OCH_2 \cdot (CF_2)_qX''] = N$, где X, X′ и X″—H или F, m, n, q — целые числа от 1 до 20 (лучше 3—10), получают р-цией ~1 моля цианурхлорида (I) с ~3 молями алкоголятов полифторалканолов ф-лы $X-(CF_2)_n-CH_2OH$ в безводн. нейтр. среде (алифатич., циклоалифатич. или ароматич. углеводороды, напр. *н*-гексан, циклогексан, бензол, толуол, ксилол, или эфиров напр. диэтиловый эфир, ди-*н*-бутиловый эфир, тетрагидрофуран или диоксан). 119,2 вес. ч. смеси додекафторгептанольной фракции, выделенной из смеси полифторалканолов (полученной полимеризацией $CF_2 = CF_2$ в присутствии CH_3OH) в 200 ч. толуола обрабатывают 14,1 ч. металлич. калия, при т-ре $<30°$, в течение 20 час. Затем в течение 0,5 часа добавляют р-р 22,2 ч. I в 200 ч. толуола, кипятят 0,5 часа, охлаждают, фильтруют от KCl, отгоняют толуол и непрореагировавший додекафторгептиловый спирт, остаток разгоняют при давл. 0,25 μ. Получают 60,7 вес. ч. густой жидкости соломенного цвета, отгоняющейся при 100—125°, $n^{25}D$ 1,3604, которая состоит в основном из *трис*-(додекафторгептил) цианурата. Т-ра кипения при нормальном давлении 350—380°. 175 вес. ч. очищ. додекафторгептилового спирта обрабатывают 12 вес. ч. гидрида Na в 400 вес. ч. сухого диэтилового эфира; к полученному алкоголяту в течение часа добавляют 30,75 ч. I в смеси с 200 ч. сухого диэтилового эфира и 50 ч. диоксана, т-ра смеси при этом поднимается до 35°; реакционную смесь перемешивают в течение получаса, промывают водой для удаления NaCl, отделяют органич. слой, сушат безводн. K_2CO_3, отгоняют р-рители и после перекристаллизации остатка из 250 ч. CCl_4 получают 134 ч. чистого *трис*-(додекафторгептил)цианурата, т. пл. 46—48°. Аналогично из смеси 62,7 ч. $H(CF_2)_4CH_2OH$, 73 ч. $H(CF_2)_6CH_2OH$, 83,5 ч. $H(CF_2)_8CH_2OH$, 15 ч. NaH в 400 ч. диэтилового эфира и 38,4 ч. I в 200 ч. диэтилового эфира и 100 ч. диоксана, получают *трис*-(полифторалкил)-цианурат с т. кип. 370—390°, $n^{25}D$ 1,3588. Так же получен *трис*-(гептафторбутил)цианурат, т. пл. 103—104°. Применяя этот способ, можно получить цианураты следующих спиртов: CHF_2CH_2OH, CF_3CH_2OH, $H(CF_2)_2CH_2OH$, $F(CF_2)_2CH_2OH$, $F(CF_2)_4CH_2OH$, $F(CF_2)_5CH_2OH$, $F(CF_2)_6CH_2OH$, $F(CF_2)_7CH_2OH$, $F(CF_2)_9CH_2OH$, $F(CF_2)_{10}CH_2OH$, $H(CF_2)_{12}CH_2OH$, $H(CF_2)_{16}CH_2OH$, $H(CF_2)_{20}CH_2OH$ и др. Полученные эфиры устойчивы на воздухе к т-рам до 250°, не гидролизуются к-тами и щелочами, могут применяться в качестве теплоносителей, гидравлич. жидкостей, теплостойких смазочных масел и жаростойких пластификаторов для полиметилметакрилата, полистирола, поливинилхлорида, поливинилфторида и алкидных смол. И. Дорман

55543 П. Способ получения дитетразола или его солей. Фридерих (Verfahren zur Herstellung von Ditetrazol bzw. seinen Salzen. Friederich Walter). Пат. ФРГ, 952811, 22.11.56

Для получения дитетразола (I) или его солей на 1 моль NaN_3 или HN_3 и 2 моля NaCN или HCN действуют в кислой водн. среде избытком Cu-соли. На 1 моль NaN_3 можно действовать лишь одним молем NaCN или HCN, причем Cu-соль частично или полностью заменять окислителем (MnO_2, $KMnO_4$ H_2O_2, $HCrO_4$ Fe^{3+}-соли) и к-той. 50 ч. NaCN и 65 ч. NaN_3 вносят в 600 ч. воды, после чего при перемешивании добавляют 50 ч. MnO_2 и в течение 1 часа при охлаждении подкисляют смесью 100 ч. конц. H_2SO_4, 80 ч. лед. CH_3COOH и 2 ч. $CuSO_4$ в 200 ч. воды. Смесь в течение 4 час. медленно нагревают до 90—95° и выдерживают 3 часа при этой т-ре. Отгоняют немного HCN и HN_3 и отсасывают осадок, состоящий из Mn-соли I и небольшого кол-ва примесей. Осадок нагреванием с р-ром Na_2CO_3 превращают в легко растворимую и хорошо кристаллизующуюся Na-соль I. Выход составляет $>90\%$, считая на NaN_3. В маточном р-ре остается немного циантетразола тетразолкарбамида и тетразола. К 500 *мл* синильной к-ты, содержащей 54 *г* HCN, прибавляют р-р 140 *г* NaN_3 в 300 *мл* воды, а затем при перемешивании и охлаждении приливают смесь 105 *г* 35%-ной H_2O_2, 8 *мл* 85%-ной HCOOH, 2 *г* $CuSO_4$ и 100 *мл* воды. Постепенно повышают т-ру и выдерживают реакционную массу 1 час при 40—50°, затем в течение 1 часа т-ру поднимают до 90—95° и выдерживают смесь 2 часа при слабом кипении. Отгоняют немного HCN и NH_3, концентрируют остаток до объема ~600 *мл* и после охлаждения отсасывают Na-соль I, кристаллизующуюся с 5 молями воды; эта соль легко может быть очищена кристаллизацией. В. Красева

55544 П. Способ получения замещенных производных оксазолона-5 (Method of preparing substituted oxazol-5-one compounds) [Lepetit Soc. Per Azioni]. Англ. пат. 720649, 22.12.54

Производные оксазолона-5 общей ф-лы $R'(R^2)(R^3) \cdot C_6H_2C(OH) = CN = C(R^4)OCO$ (R' и R^2 — одинаковые или различные заместители: H, галоид или алкил с 1—8 атомами C; R^3 — H или нитрогруппа; R^4 — фенил или алкил с 1—8 атомами C, могущий быть замещ. галоидом) получают р-цией замещ. или незамещ. ангидридов или галоидангидридов соответствующих бензойных к-т общей ф-лы $R'(R^2)(R^3)C_6H_2COOH$: а) с N-ацилпроизводными глицина или их солями общей ф-лы $R^4CONHCH_2COOY$ (Y — H или щел. металл) в присутствии органич. основания с добавкой ацетата щел. металла или без него в течение нескольких часов при 15—60°, реакционный продукт обрабатывают льдом и продукт осаждают к-той, после чего производное оксазолона-5 отделяют от замещ. или незамещ. бензойной к-ты или ее эфира фракционированной кристаллизацией из смесей органич. р-рителей, напр. эфира с петр. эфиром; или б) с оксазолонами общей ф-лы $R^4C = NCH_2COO$ в присутствии безводн. органич. основания при 0—5° в течение нескольких часов, после чего продукт выделяют аналогично. В качестве органич. основания применяют преимущественно пиридин или β-пиколин; в качестве ацетата щел. металла — Na-ацетат, в случае применения щел. металлич. соли N-замещ. аминоуксусной к-ты Na-ацетата не применяют; в качестве основных исходных реагентов применяют ангидрид *n*-нитробензойной к-ты, *n*-нитробензоилхлорид и N-дихлорацетилглицин. Описано получение 2-фенил-4-(α-оксибензаль)-оксазолона-5, 2-метил-4-(α-окси-3′,5′-диметилбензаль)-оксазолона-5, 2-дихлорметил-4-(α-окси-3′-бром-4′-нитробензаль)-оксазолона-5 и 2-дихлорметил-4-(α-окси-4′-нитробензаль)-оксазолона-5. В. Уфимцев

55545 П. Способ получения производных фентиазина. Шарпантье (Process for the preparation of phenthiazine derivatives. Charpentier Paul) [Soc. des Usines Chimiques Rhone — Poulenc]. Канад. пат. 511686, 05.04.55

Фентиазины, замещенные при N остатком $-(CRR')_nNR_2''$, являющимся разветвленным или неразветвленным алифатич. радикалом, в котором R и R′ — H или CH_3; $n = 2$ или 3, а общее число атомов C не более 5; R″ — CH_3 или C_2H_5, причем фентиазиновый цикл может быть замещен CH_3O-группой в положении 3, а также их соли получают р-цией фентиазина или 3-мето-

ксифентиазина с галогенидами общей ф-лы X $(CRR')_n$-NR''_2 в присутствии $NaNH_2$. В частности получен N-(2′-диметиламино-1′-метилэтил)-фентиазин и его соли. Г. Швехгеймер

55546 П. Способ получения гетероциклических эфиросульфонов. Пюттер, Зукфюлль, Диттмар (Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Äthersulfone. Pütter Rolf, Suckfüll Fritz, Dittmar Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 920129, 15.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6853 (нем.)]

Дополнение к пат. ФРГ 913177 (РЖХим, 1957, 20620), состоящее в том, что в качестве исходных в-в вместо хинонов применяют хинноксимы, способные образовать продукты присоединения в ортоположении, напр., *n*-нитрозофенол. Р-цией с определенными органич. сульфиновыми к-тами или их Na-солями получены соединения: I (т. пл. 160°), I с Cl-атомом при бензольном ядре (т. пл. 210°), II (X — Cl, т. пл. 226°) и II (X—NO_2, т. пл. 238°). Могут применяться как промежуточные продукты. Я. Кантор

55547 П. Катализатор для синтеза альдегидов из олефинов. Мерцуэйллер, Мейсон (Catalyst for synthesis of aldehydes from olefins. Mertzweiller Joseph K., Mason Ralph B.) [Esso Research and Engng Co.]. Канад. пат. 523707, 10.04.56

Улучшение метода получения альдегидов из олефинов, CO и H_2 в присутствии Co-катализатора при 150—176° и 200 *ат*, заключающееся в том, что в качестве катализатора применяют ацетат Co или его тетрагидрат. Продукт оксосинтеза, содержащий Co, пропускают через зону разложения катализатора, обрабатывают разб. CH_3COOH, упаривают досуха водн. р-р и используют ацетаты Co в качестве катализатора оксосинтеза. Приводится технологич. схема. Г. Швехгеймер

55548. П. Способ получения медно-кремниевых катализаторов. Ито, Канэда, Кавада (珪素一銅觸媒の製造方法．伊藤卯太郎，金田茂，川田藏雄）[古河電氣工業株式會社，Фурукава дэнки когё кабусики кайся]. Япон. пат. 2624, 14.05.54

Cu — Si-катализаторы с повышенной активностью получают смешением тонкоизмельченной смеси Cu и Si с гидридами Ti, Si или Ca и последующим спеканием при высокой т-ре. К мелкоизмельченной смеси 80 ч. технич. 97%-ного Si (примеси Cu 0,07%, Fe 0,45%, Al 0,32%, Ca 0,14%, C 0,09%, Ti 0,04%, Mn и Ni следы) и 20 ч. Cu прибавляют 2% Ti-гидрида (I), формуют в кусочки по ~50 *г* и спекают в вакууме при 1000—1200°. Аналогично получают катализаторы по следующим вариантам (указан гидрид и условия спекания): 5% I в токе H_2 при 1000—1200°; 8% I в вакууме при 800—1000°; 2% Si-гидрида в токе H_2 при 800—1200°; 4% CaH_2 в вакууме при 800—1200°. В. Уфимцев

См. также: Катализатор для гидрирования CO 54921, 54922

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

55549. Краткий обзор стойких диазосолей и ультразолов. Бил (Stručný přehled stabilisovaných diazosolí a našich Ultrazolů. Bil Miloš), Chem. prumysl, 1956, **6**, № 5, 198—200 (чеш.)

Обзор стойких форм диазосоединений и азотолов. Приведены чешские торговые названия для аминов и ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты, применяемых в холодном крашении. Библ. 13 назв. См. РЖХим, 1957, 22979 И. Котляревский

55550. Пригодность алкилированных *n*-(*n*′-нитрофенилазо)-анилинов в качестве красителей для газолина. Томпсон, Джонсон (Evaluation of alkylated p-(p-nitrophenylazo)-anilines as gasoline dyes. Thompson J. W., Johnson F. E.), Industr. ang Engng. Chem., 1956, **48**, № 10, 1869—1873 (англ.)

20 алкилированных *n*-(*n*′-нитрофенилазо)-анилинов испытаны в качестве желтых и оранжевых красителей (К) для газолина и сопоставлены с известными технич. К, применяемыми для этого. Некоторые из полученных К обладают достаточной растворимостью, удовлетворительным оттенком и в несколько раз крепче К, применяемых в настоящее время. На основе этих испытаний, а также дополнительных более широких исследований, N-*втор*-бутил-*n*-(*n*′-нитрофенилазо)-анилин оказался лучшим из изученных желтых К; N, N-дибутил-*n*-(*n*′-нитрофенилазо)-анилин — лучшим из оранжевых К. Различные N-алкилзаместители и алкилзаместители в кольце заметно влияют на интенсивность и оттенок К. В ряду желтых К интенсивность окраски колеблется от 32 до 455% сравнительно со стандартом желтой окраски при искажении алкильной группы от метила до *втор*-бутила у К ряда N-алкил-*n*-(*n*′-нитрофенилазо)-анилина. К ряда N,N-диалкил-*n*(-*n*′-нитрофенилазо)-анилина, за исключением N,N-диметилгомолога, являются оранжевыми К. Желтые и оранжевые К со значительными колебаниями интенсивности и оттенка получены в рядах N-алкил- и N,N-диалкил-4-(*n*′-нитрофенилазо)-толуидинов. Некоторые из изученных К могут быть применены для окраски различных углеводородов и топливных добавок в более низких конц-иях сравнительно с обычно применяемыми К. В. Уфимцев

55551. О восстановлении азокрасителей, в частности азорубина, посредством молочнокислых бактерий. Эйзенбранд, Пфейль (Über die Reduktion von Azofarbstoffen insbesondere von Azorubin durch Milchsäurebakterien. Eisenbrand J., Pfeil D.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 4, 97—98 (нем.)

Красный азокраситель азорубин (I), имеющий строение (нафталинсульфокислота-1)-(4-азо-2)-(нафтол-1-сульфокислота-4), пригоден в качестве акцептора H при брожении. Молочнокислые бактерии *Streptococcus lactis* и *cremoris* восстанавливают I; процесс можно контролировать колориметрически. Вначале при длительности брожения до 100 час. в присутствии молочного сахара восстановление I идет параллельно с понижением оптич. вращения, затем вращение изменяется сильнее. После 149 час. брожения восстановление I практически заканчивается; через 197 час. найдено 1,53% молочной к-ты (первоначальное кол-во 0,045%). На 0,24 *г* восстановленного I расходуется 1 *г* молочного сахара, при более короткой длительности брожения 1 *г* молочного сахара обесцвечивает 0,56 *г* I. Практически можно при помощи этих бактерий без добавки витамина B_2 в 1 *л* пахты восстановить ~ 10 *г* 100%-ного I. На жизнедеятельность бактерий I не оказывает вредного влияния, но восстановление больших кол-в I затрудняется тормозящим влиянием образующихся продуктов восстановления. 13 других пищевых азокрасителей (напр., тартразин) могут быть обесцвечены путем биологич. восстановления. Гельфер

55552. Исследование трифенилметановых красителей — производных этилбензиланилинсульфокислоты. Джонс, Долинский, Харроу, Хейн, Стейвс (Studies on the triphenylmethane colors derived from ethylbenzylaniline sulfonic acid. Jones J. H., Dolinsky M., Harrow L. S.,

Heine K. S. Jr, Staves M. C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1955, **38**, № 4, 977—1010 (англ.)

Исследован состав 3 технич. трифенилметановых красителей, применяющихся в США для окраски пищевых продуктов, лекарственных препаратов и косметич. средств, а именно FD & C синего № 1, (I), FD & C зеленого № 1 (II) и F D& C фиолетового № 1 (III), получаемых конденсацией *м*-этилбензиланилинсульфокислоты (IV) с *о*-бензальдегидсульфокислотой (V), C_6H_5CHO и *п*-диметиламинобензальдегидом (VI) соответственно. Вследствие возможного содержания в технич. **IV** ее орто-(**IVa**) и пара-(**IVб**) изомеров, из них и **V** синтезированы 3 изомерных лейкосоединения и окислены до соответствующих красителей — аналогов **I**, спектры поглощения в УФ- и видимой областях и свойства которых оказались очень похожими и оказывающими весьма малое влияние при совместном присутствии в **I**. Р-ры **I** обладают постоянным поглощением в УФ- и видимой части спектра в области pH 3,5—8,0. Нейтр. р-ры **I** подчиняются правилу Бера. Основными составными частями технич. **I** являются продукты конденсации 1 моля **V** с 2 молями **IV** с примесью продукта конденсации 1 моля **V** с 1 молем **IV** и 1 молем **IV б**. Исследована также возможность присутствия продуктов переокисления или разложения при длительном нагревании I при 135°, полученные продукты оказались не столь интенсивно окрашенными по сравнению с **I**. Разработан метод определения неокисленного лейкосоединения в **I**. Анализ 10 образцов технич. **I** показал, что он содержит красители (82—92%), лейкосоединение, летучие в-ва и неорганич. соли (всего 97%), остальное — продукты переокисления **I**. Аналогичные исследования выполнены по отношению к **II** и **III**. Из C_6H_5CHO и **IV**, **IVa** и **IVб**, а также из **VI** и **IV** и **IVб** приготовлены соответствующие лейкосоединения и окислены до красителей. Присутствие изомеров мало отражается на поглощении и свойствах **II** и **III**. Поглощение р-ров **II** сильно зависит от величины pH, р-ры **III** обладают постоянным поглощением в области pH 4—8; оба р-ра не подчиняются правилу Бера, но отклонения у **III** не превышают 1—2% при ~540 *мμ*. Содержание красителя во **II** 76—82% и в **III** 65—90%, остальной состав аналогичен составу **I**. Смесь 30 *г* **V**, 59 *г* **IV**, 285 *мл* воды и 15 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 20 час., отгоняют 185 *мл* воды, а остаток растворяют в 2 *л* абс. смеси (1 *л* спирта и 1 *л* C_6H_6), выпаривают при 100° до 150—200 *мл*, прибавляют еще 1 *л* смеси, упаривают до 200 *мл*, остаток разбавляют 500 *мл* абс. спирта и медленным прибавлением 500 *мл* эфира выделяют лейкосоединение; последнее кристаллизуют из смеси 1 ч. CH_3OH и 4 ч. эфира. Получено 65 *г* лейкосоединения **I**, которое промывают эфиром и сушат 24 часа при 80°. К горячему р-ру 30 *г* этого лейкосоединения в 20—30 *мл* воды и 400 *мл* диметилформамида прибавляют 90 *г* хлоранила и нагревают 1 час при 100°, фильтруют и разбавлением фильтрата ~3 *л* C_6H_6 выделяют **I**, который дополнительно очищают. Аналогично из 20 *г* **VI**, 69 *г* **IV**, 220 *мл* воды и 10 *мл* конц. H_2SO_4 получено 60 *г* лейкосоединения **III**. Смесь 3,3 *г* C_6H_5CHO, 13,5 *г* **IV**, 50 *мл* воды и 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 18 час., отгоняют 25 *мл* воды и остаток разбавляют абс. смесью 1 *л* спирта и 1 *л* C_6H_6, упаривают до 100 *мл*, разбавляют 500 *мл* абс. спирта, осадок отфильтровывают, растворяют в 500 *мл* 5%-ного NaOH и прибавлением HCl (разб. 1 : 1) выделяют лейкосоединение **II**, которое кристаллизуют из 0,1 н. HCl и сушат при 50°. Аналогично получены изомерные лейкосоединения **I**, **II** и **III**. Приведены кривые поглощения лейкосоединений технич. и изомерных **I**, **II** и **III** в ИК- и УФ-областях спектра, а также технич. и изомерных **I**, **II** и **III** в ИК-, УФ- и видимой областях спектра. В. Уфимцев

55553. Синтез бензантрона и красителей из него. IV Галоидирование изодибензпиренхинона. V. Конденсация бензантрона с аминосоединениями. Тюбати Танакадатэ, Канэко, Окава (ベンズアンスロン及びその誘導染料の合成．第 4 報．イソ＝ジベンズピレンキノンのハロゲン化．第 5 報．ベンズアンスロンとアミノ化合物の縮合.中鉢榮二，田中 館 休ㇳ金子明男，大川勝昭），工業化學雜誌，Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1953, **56**, № 5, 339—344 (японск.)

Часть III см. Когё кагаку дзасси, 1952, **55**, 535 Э. Т.

55554 П. Получение диазоаминопроизводных (Diazoamino derivatives and their preparation) [Compagnie, Française des Matieres Colorantes]. Англ. пат. 729157, 4.05.55

Соединения ф-лы $[o\text{-}YOOCC_6H_4N(X)N = N-]_n - R$ (R — остаток способного к диазотированию амина, константа диссоциации которого $> 5 \cdot 10^{-11}$; X — насыщ. или ненасыщ. алкил или циклоалкил; $n = 1$ или 2; Y — H или щел. металл) получают сочетанием диазоили *бис*диазосоединений с N-замещ. антраниловыми к-тами в некислой среде; продукты выделяют добавлением NaOH и (или) NaCl и сушат в вакууме. Получены диазоаминосоединения р-цией: а) N-(2-карбоксифенил)-глицина (I) с диазотированными 5-хлор-*о*-толуидином, 4-хлор-*о*-толуидином (II), *м*-хлоранилином, 5-хлор-*о*-анизидином, двумя изомерами аминоазотолуола, 2.6-дихлор-2′,5′-диметокси-4-нитро-4′-аминоазобензолом, 2.5-диметокси-4′-нитро-4-аминоазобензолом, 6-амино-7-(*о*-хлорфенилазо)-индазолом и 5-метокси-2,4′диметил-2′-нитро-4-аминоазобензолом; б) *бис*диазотированного дианизидина (III) с I или с N-оксиэтилантраниловой к-той; в) этилового эфира I с диазотированным II; г) амида I с диазотированным II; д) N-оксиэтилантраниловой к-ты с диазотированным II, 5-хлор-*о*-анизидином или 4-бензоиламино-2-хлор-5-метоксианилином; е) N-(диоксипропил)-антраниловой к-ты с диазотированными II и 4-бензоиламино-5-метил-2-метоксианилином; ж) N-(2-карбоксифенил)-β-аланина с диазотированным II; з) диазотированного 4-метокси-6-бензоиламино-*м*-толуидина с N-метил- или N-этилантраниловой к-той. Получены также производные антраниловой к-ты, где X — *н*-C_4H_9, β-метоксиэтил, β-этоксиэтил, β-окси-γ-сульфопропил, карбометоксиметил, циклогексил, пентаоксигексил; X может также содержать в качестве заместителя остатки эфиров H_2SO_4, H_3PO_4 и H_3PO_3. Производные антраниловой к-ты, используемые в качестве исходных в-в, могут быть получены конденсацией *о*-галоидбензойных к-т с подходящими аминами или конденсацией антраниловой к-ты с соответствующими галоидпроизводными; напр., N-(диоксипропил)-антраниловую к-ту и N-(2-карбоксифенил)-β-аланин получают из антраниловой к-ты и 1-хлорпропандиола-2,3 и β-хлорпропионовой к-ты соответственно. Н. Шалавина

55555 П. Азокрасители, содержащие 6-амино-1,3- или -1,4-бензодиоксановую группировку. Орем, Адамс, Гулдинг (Azo dyestuffs containing 6-amino-1,3, or -1,4-benzodioxan groups. Orem Henry P., Adams Frederic H., Goulding John P.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509409, 25.01.55

Патентуются азокрасители общей ф-лы (I) (R — оста-

[N=N—R; OH; CONHR′]$_n$ I

ток диазосоставляющей, применяемой для холодного крашения; R′ — остаток бензо-1,3-диоксана или бензо-

1,4-диоксана, связанный через положение 6; $n = 1$ или 2). В частности, патентуются следующие красители, у которых: а) $n = 1$; б) R — остаток 2-метокси-5-хлоранилина, R′ — остаток бензо-1,3-диоксана; $n = 1$; в) R — остаток 2-метил-5-хлоранилина, R′ — остаток бензо-1,4-диоксана, $n = 1$. В. Уфимцев

55556 П. Получение не растворимых в воде моноазокрасителей (Manufacture of monoazo-dyestuffs insoluble in water) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 734285, 27.07.55

Не растворимые в воде моноазокрасители общей ф-лы

(I) (X — H или галоид; R — H, алкил, аралкил, арил или гидроарил; R′ — алкил, аралкил, арил или гидроарил; CONHR-группа находится в мета- или пара-положении к азогруппе; фенильное ядро C_6H_4 может содержать заместители) получают сочетанием соответствующих диазотированных аминобензамидов с эфирами 2,3-оксинафтойной к-ты. Обе составляющие не должны содержать групп, способствующих растворению в воде, напр., карбоксильных или сульфогрупп. Приведены примеры получения следующих красителей: 3-амино-4-метоксибензанилид (II)→ метиловый эфир 2,3-оксинафтойной к-ты (IIIа; к-та III); *м*-ксилидид 3-амино-4-метоксибензойной к-ты (IV) → IIIа или этиловый эфир III (IIIб); 3-амино-4-хлорбенз-*о*-толуидид (V)→ *н*-пропиловый или *н*-бутиловый эфир III (IIIв). Указаны также другие пригодные составляющие. Получаемые красители применяют для окраски пластич.масс и искусств. шелка, напр.: а) краситель II→IIIа или V →IIIв смешивают с поливинилхлоридом, бутилфталатом, TiO_2 и другими наполнителями; б) смесь мочевинно-формальдегидного продукта конденсации, древесных опилок и красителя IV→IIIб совместно размалывают и прессуют под давлением. В. Уфимцев

55557 П. Желтые субстантивные азокрасители и способ их получения (Colorants azoiques substantifs jaunes et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1180281, 11.01.56

Способ получения желтых субстантивных азокрасителей алкилированием дисазокрасителей общей ф-лы

(I) (R — H или метил; X — галоид; *m* — целое число ⩾2; *n*=0 или 1),полученных из 1 моля *бис*диазотированной 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты и 2 молей фенола, отличается тем, что в качестве алкилирующих в-в применяют дигалоидированные эфиры или ацетали, атомы галоида которых не находятся в соседнем положении с O-атомом эфира. 364 вес. ч. яркого желтого в виде ~60%-ной водн. пасты смешивают в автоклаве с 660 объемн. ч. спирта и 60 вес. ч. воды; после прибавления 150 вес. ч. 33%-ного NaOH, 70 вес.ч. соды и 210 вес. ч. β,β′-дихлордиэтилового эфира нагревают 48—60 час. при 90—97°. Когда взятая проба перестанет менять цвет под действием р-ра соды, спирт отгоняют с водяным паром и отфильтровывают краситель I, где X — Cl, *m*= 2, *n* = 0, более прочный к мокрым обработкам сравнительно с хризофенином G. Заменяя β,β′-дихлорэтиловый эфир на 260 вес. ч. формальдегид-*бис*-(β-хлорэтил)-ацеталя, получают краситель I, где R — H, X — Cl, *m* = 2, *n* = 1, с улучшенными прочностями к мокрым обработкам. О. Славина

55558 П. Способ получения дисазокрасителей. Капеллер (Förfarande för framställning av nya disazofärgämnen. Capeller R. von) [Ciba Soc. An.]. Шведск. пат. 153106, 17.01.56

Дисазокрасители общей ф-лы RCOR (R = ф-ле I; X — фенильный остаток, могущий содержать заместители, не способствующие растворению в воде) получают: а) обработкой аминоазокрасителей общей ф-лы RH фосгеном; б) *бис*диазотированием 4,4′-диаминодифенилмочевина-3,3′-дикарбоновой к-ты (II) и двусторонним сочетанием с 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислотой (III) или сочетанием, с одной стороны, с III, с другой стороны — с замещ. III, не содержащей групп, способствующих растворению в воде. 18,2 ч. 4-нитроанилин-2-карбоновой к-ты (IV) размешивают в 170 ч. воды и 22 ч. 30%-ного р-ра NaOH, разбавляют 380 ч. воды и прибавляют 12 ч. 30%-ного р-ра NaOH, нагревают до 60° и подкислением 37 ч. 30%-ной HCl выделяют IV; суспензию IV при 45° диазотируют р-ром 7 ч. $NaNO_2$ в 30 ч. воды, через 30 мин. р-ция заканчивается и диазораствор нейтрализуют $NaHCO_3$ до слабокислой р-ции на конго. 41,4 ч. 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислота-3′-сульфамида (V) растворяют в 700 ч. воды и 8 ч. соды, подкисляют HCl (к-той) до слабокислой р-ции на лакмус, прибавляют 18 ч. $NaHCO_3$ и при 35° приливают в течение ~1 часа диазораствор и размешивают 16 час. при 20° и pH 7—8,5; по окончании азосочетания нагревают до 85°, прибавляют 28 ч. соды и 45 ч. 30%-ного р-ра NaOH, 150 ч. NaCl высаливают и горячим отфильтровывают моноазокраситель. Пасту его при 50° суспендируют в 800 ч. воды и в течение 30 мин. прибавляют 8,2 ч. NaSH в 50 ч. воды и при 40—45° пропускают фосген, поддерживая прибавлением соды слабощел. р-цию на бумажку бриллиантового желтого, выделившийся дисазокраситель V←II→V отфильтровывают и сушат в вакууме. Его можно получить также *бис*диазотированием II и двусторонним сочетанием в бикарбонатной среде с V. Краситель V←II→V окрашивает волокна хлопка и вискозы с последующей обработкой Cu-отдающим реагентом по 2-ванному способу в красно-фиолетовый цвет с хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. К р-ру 19,4 ч. 4-ацетиламиноанилин-2-карбоновой к-ты (VI) в 300 ч. воды прибавляют 30 ч. 30%-ной HCl и при 10—15° в течение 30 мин. диазотируют 7 ч. $NaNO_2$ в 30 ч. воды и размешивают 2 часа при 20°. 39 ч. 2-(4′-карбоксиметоксифениламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты (VII) растворяют в 400 ч. воды и 30 ч. безводн. соды и при 10—15° прибавляют диазосуспензию и размешивают 16 час. при 20°, по окончании сочетания высаливают 100 ч. NaCl и отфильтровывают моноазокраситель. Пасту его смешивают с 800 ч. воды, прибавляют 120 ч. 30%-ного р-ра NaOH и нагревают 3 часа при 80—90°, по охлаждении до 40—50° нейтрализуют HCl (к-той) до слабощел. р-ции и при 40—50° пропускают фосген, прибавлением соды поддерживая слабощел. р-цию, 80 ч. NaCl высаливают и отфильтровывают дисазокраситель VII←II→VII, окрашивающий аналогично указанному выше в сине-фиолетовый цвет. 33 ч. II растворяют в 400 ч. воды с прибавлением NaOH до слабощел. р-ции, прибавляют р-р 14 ч. $NaNO_2$ в 60 ч. воды и при 0—5° подкисляют 60 ч. 30%-ной HCl, размешивают ~1 час при 10—20° до окончания диазотирования. 31,5 ч. III и 39 ч. VII растворяют в 600 ч. воды и 70 ч.безводн. соды, охлаждают до 10°, прибавляют *бис*диазосуспен-

зию и размешивают 16 час. при 20°, нагревают до 50°, 150 ч. NaCl высаливают и отфильтровывают дисазокраситель **III←II→VII**, окрашивающий аналогично в фиолетовый цвет. К р-ру 40 ч. 2-(4′-аминофениламино)-5-нафтол-7,3′-дисульфокислоты (**VIII**) в 300 ч. воды и 30 ч. безводн. соды при 10—15° приливают диазосуспензию из 19,4, **VI** и размешивают 16 час. при 20°, по окончании сочетания 150 ч. NaCl высаливают и отфильтровывают моноазокраситель **VI→VIII**. Для отщепления ацетильного остатка его нагревают с 800 ч. воды и 120 ч. 30%-ного р-ра NaOH 3 часа при 80—90°, при 40—50° нейтрализуют HCl (к-той) до слабощел. р-ции и при 40—50° пропускают фосген, поддерживая прибавлением соды щел. р-цию, по окончании образования производного мочевины высаливают 120 ч. NaCl и отфильтровывают дисазокраситель **VIII←II→VIII**, окрашивающий аналогично в фиолетовый цвет. Аналогичные красители, окрашивающие в красно-фиолетовый цвет, получают при применении в качестве азосоставляющей 2-(4′-метилфениламино)-5-нафтол-7,3′-дисульфокислоты или 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфо-3′-карбоновой к-ты. Смесь 240 ч. **III** (или 2,5-диоксинафталин-7-сульфокислоты), 200 ч. *м*-анилинсульфамида, 800 ч. 40%-ного р-ра $NaHSO_3$ и 100 ч. 30%-ного р-ра NaOH кипятят 15 час., по охлаждении до 0—10° отфильтровывают и промывают насыщ. р-ром NaCl полученный **V**. В. Уфимцев

55559 П. Металлсодержащие азокрасители, их получение и применение (Colorants azoïques métallifères, leur préparation et leur emploi) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1110995, 20.02.56

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой Ni или Cu-отдающими средствами азокрасителей общей ф-лы (**I**) (R — бензольный остаток, конденсированный с тиазоловым кольцом; R^1 — бензольный остаток, связанный с азогруппой в пара-положении к связи с тиазоловым кольцом; R^2OR^4 — остаток соединения бензольного или нафталинового ряда, в котором 2 азогруппы находятся в пара-положении друг к другу, а атом O в орто-положении к азогруппе, связывающей R^2 и R^3; R^3 OH — остаток 1-амино-8-нафтолсульфокислоты, замещ. в аминогруппе и связанный в положении 7 с азогруппой; R^4 — алкил, напр., метил или этил). В частности, указано : а) R^3OH может являться остатком 1-ариламино- или 1-ациламино-8-нафтол-4-сульфокислоты; б) остатки $R+R^1$ могут содержать 1—2 сульфогруппы; в) в качестве исходной диазосоставляющей можно применять 2-(4′-аминофенил)-6-метилбензтиазолмоно-(**II**) или дисульфокислоту. Обработку металлоотдающими средствами проводят в условиях, при которых алкильный остаток R^4 отщепляется и образуется металлич. комплекс с участием двух оксигрупп и азогруппы. К р-ру 32 ч. **II** (полученной сульфированием олеумом 2-(4′-аминофенил)-6-метилбензтиазола) в 200 ч. воды прибавляют 5,3 ч. безводн. соды и 6,9 ч. $NaNO_2$, р-р понемногу вливают в смесь 30 ч. 30%-ной HCl, 100 ч. воды и 100 ч. льда, размешивают 1 час, суспензию диазосоединения нейтрализуют $NaHCO_3$ и вливают в р-р 21,7 ч. 2-метоксианилин-ω-метансульфокислоты, содержащий избыток CH_3COONa, и размешивают при 10° до окончания сочетания; выделенный краситель омыляют, нагревая в течение 2 час. при 90° в р-ре 4%-ного NaOH. По охлаждении до 40° отфильтровывают аминомоноазокраситель, растворяют или суспензируют в воде, прибавляют 8 ч. $NaNO_2$ и диазотируют прибавлением 30 ч. 30%-ной HCl, размешивают 2 часа при ∼35° и сочетают диазосоединение при 5—10° в содовой или бикарбонатной среде с 28,5 ч. 1-ацетиламино-8-нафтол-4-сульфокислоты (**III**). Скорость сочетания сильно увеличивается при прибавлении пиридина или пиколина. По окончании сочетания высаливают и отфильтровывают дисазокраситель, пасту которого растворяют в 1500 ч. воды в присутствии 15 ч. моноэтаноламина, прибавляют аммиачный р-р 27,5 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, нагревают 6—8 час. при 95°, высаливают, отфильтровывают и сушат Cu-комплекс, окрашивающий хлопковые волокна в прочный к свету серовато-оливковый цвет. Аналогично получают следующие красители (указан цвет окраски Cu-комплексом): из 32 ч. **II**, 25,3 ч. 1-амино-2-метоксинафталин-6-сульфокислоты (**IV**) и 28,5 ч. **III**, оливковый или синевато-зеленый; из **II**, **IV** и 1-бензоиламино-8-нафтол-4-сульфокислоты, оливково-зеленый; из **II**, **IV** и 1-фениламино-8-нафтол-4-сульфокислоты, серый. 1 ч. Cu-комплекса красителя **II→IV→III** растворяют в 3000 ч. воды при 40°, вводят 100 ч. хлопчатобумажной пряжи, красят 1 час при 90°, прибавляют 30 ч. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и красят еще 30 мин. при 90—95°, промывают и отделывают как обычно. О. Славина

55560 П. Способ получения металлизуемых дисазокрасителей. Вебер (Verfahren zur Herstellung metallisierbarer Disazofarbstoffe. Weber Oscar) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 943369, 17.05.56

Металлизуемые дисазокрасители общей ф-лы (**I**) (R — арил; X — катион) получают из 3,3′-диокси-4,4′-диаминодифенила (**II**), у которого в любой последовательности оксигруппы в положениях 3,3′ превращают в кислые сернокислые эфирные группы, а аминогруппы в положениях 4,4′ диазотируют и сочетают с 2-ариламино-5-нафтол-7-сульфокислотой, не содержащей в арильном остатке заместителей, способствующих растворению в воде. К суспензии 10,8 ч. **II** в 50 ч. $CHCl_3$ при хорошем размешивании в течение 20 мин. при 20° приливают 14,2 ч. $ClSO_3H$, размешивают 1 час при 50—60° и фильтруют; полученную пасту внесением в смесь 60 ч. безводн. соды, 50 ч. воды и 50 ч. льда переводят в Na_2-соль, отфильтровывают Na_2-соль дисернокислого эфира **II** и *бис*диазотируют смешением с 75 ч. льда, 80 ч. насыщ. р-ра NaCl и 6,9 ч. $NaNO_2$ и прибавлением при т-ре $<0°$ 32 ч. 85%-ной CH_3COOH. К суспензии, полученной смешением р-ра 31,5 ч. 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислоты в 150 ч. воды и 20 ч. 30%-ного р-ра NaOH со 105 ч. 20%-ной суспензии $Ca(OH)_2$, прибавляют для охлаждения до 0° 60 ч. льда и сразу приливают полученный выше бисдиазораствор, размешивают 1 час, подкислением HCl (к-той) выделяют и отфильтровывают краситель, который переводят в Na-соль суспендированием в 500 ч. воды и прибавлением соды до щел. р-ции и вновь отфильтровывают; полученный краситель окрашивает хлопковые волокна с обработкой Cr-отдающими средствами по одно- или двухванному способу в зеленовато-синий цвет с очень хорошими прочностями к мокрым обработкам. К 600 ч. пиридина при 20—30° приливают 65 ч. $ClSO_3H$, в течение 30 мин. вносят 86,8 ч. дисазокрасителя, полученного сочетанием *бис*диазотированного **II** с 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислотой, и размешивают 5—6 час. при 60—65°, отгоняют пиридин в вакууме и нейтр-цией остатка 10%-ным р-ром соды получают краситель, идентичный вышеуказанному. Приведены аналогичные красители, получаемые сочетанием 1 моля бисдиазотированного **II** с 2 молями 2-(2′-метилфениламино)-, 2-(4′-метилфениламино)-, 2-(4′-хлорфениламино)- или 2-(4′-метоксифе-

ниламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты и этерификацией. Получаемые красители пригодны для крашения и печати различных материалов, как напр., кожи, шерсти, шелка, льна, хлопка, искусств. шелка, штапеля из регенерированной целлюлозы, суперполиамидных и суперполиуретановых волокон. Они могут быть переведены в металлич. комплексы (Fe, Mn, Cr, Co, Ni или Cu) непосредственно или на волокне или в красильной ванне. В. Уфимцев

55561 П. Асимметричные медьсодержащие полиазокрасители. Изелин (Asymmetrical cupriferous polyazo dyestuffs. Iselin Ernst) [Sandoz, A. G.]. Пат. США 2734051, 7.02.56

Патентуются асимметричные Cu-комплексы полиазо-

COOH—R′—азо′—CH(COCH₃)—CONH—C₆H₃Y—X—C₆H₃Y—N=N—R″(B)—азо″—C₁₀H₂(OH)(V)(W)ₘ(SO₃H)ₙ

красителей, соответствующих общей ф-ле (I) (R′ и R″ — остаток бензольного или нафталинового ряда; X — простая связь или мостики —CH=CH=, —NHCO—, —CONH— или —NHCONH—; Y — H, COOH или сульфогруппа; V — H, окси-, амино-, (низший алкил)-амино-, циклоалкиламино-, 1-ядерная ариламино- или ациламиногруппа; W — H или группировки —N=N— (карбоциклич. арил) или —N=N— пиразолон, находящиеся в орто-положении к V; B — метоксил или этоксил, находящийся в орто-положении к азо″-группе; $n = 0$, 1 или 2; m — 0 или 1; указанный в ф-ле OH находится в орто-положении. —N=N— в пара-положении к азо″-группе, а COOH в орто-положении к азо′-группе; азо″-группа соединена с нафталиновым ядром в одном из положений 5, 6, 7 или 8, притом находится в орто-положении к оксигруппе. В частности, патентуются Cu-комплексы следующих азокрасителей: **Iа**, антраниловая к-та (**II**) → 4-ацетоацетиламино-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислота(**III**) → 1-амино-2-метоксинафталин-6-сульфокислота(**IV**) → 1-нафтол-4-сульфокислота (**V**); **Iб**, **II** → 4-ацетоацетиламино-4′-аминодифенил-3′-сульфокислота(**VI**) → **IV** → 1,6-диоксинафталин-5-(2′-карбоксибензолазо)-нафталин-3,5′-дисульфокислота (**VII**); **Iв**, 2-амино-5-сульфобензойная к-та (**VIII**) → **III** → **IV** (щел.) → 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислота (**IX**); **Iг**, **VIII** → **VI** → **IV** → **V**; **Iд**, **VIII** → 4′-ацетоацетиламино-4-аминобензанилид-3-сульфокислота (**X**) → **IV** → 1-ацетамино-8-нафтол-4-сульфокислота (**XI**). **I** получают по следующим способам: а) 1 моль диазотированной замещ. или незамещ. орто-аминокарбоновой к-ты бензольного или нафталинового ряда (БНР) сочетают с 1 молем ацетоацетиламиносоединения общей ф-лы $CH_3COCH_2COHN—C_6H_3Y—X—C_6H_3Y—Z$ (Z—амино-, нитро- или легко омыляемая ациламиногруппа), в случае необходимости превращают нитро- или ациламиногруппу в аминогруппу, полученное аминомоноазосоединение диазотируют и сочетают с 1 молем амина БНР, сочетающимся в пара-положении к аминогруппе и содержащим в орто-положении к ней комплексообразующую группу, после чего полученный аминодисазокраситель диазотируют и сочетают с 1 молем соответствующего нафтола в орто-положение к его оксигруппе; б) 1 моль амина общей ф-лы $A—C_6H_3Y—X—C_6H_3Y—NH_2$ (A — нитрогруппа или легко омыляемая ациламиногруппа) диазотируют и сочетают с 1 молем амина БНР, сочетающимся в пара-положении к аминогруппе и содержащим в орто-положении к ней комплексообразующую группу, аминомоноазосоединение диазотируют и сочетают с соответствующим нафтолом в орто-положении к его оксигруппе, нитро- или ациламиногруппу дисазокрасителя превращают в аминогруппу, аминодисазокраситель конденсируют с дикетоном, после чего продукт конденсации сочетают с 1 молем диазотированной замещ. или незамещ. орто-аминокарбоновой к-ты БНР; в) 1 моль замещ. или незамещ. орто-аминокарбоновой к-ты БНР диазотируют и сочетают с 1 молем ацетоацетиламиносоединения общей ф-лы $CH_3COCH_2COHN—C_6H_3Y—Z$ (Z — в пара-положении к $NHCOCH_2COCH_3$-группе), в случае необходимости превращают нитро- или ациламиногруппу в аминогруппу, аминомоноазосоединение обрабатывают 1 молем хлорангидрида общей ф-лы $U—OC—C_6H_3Y—NO_2$, где U — Cl или Br; NO_2 в пара-положении к COCl (или Br)-группе; нитрогруппу превращают в аминогруппу, аминоазосоединение диазотируют и сочетают с 1 молем амина БНР, сочетающимся в пара-положении к аминогруппе и содержащим в орто-положении к ней комплексообразующую группу, дисазокраситель диазотируют и сочетают с 1 молем соответствующего нафтола в орто-положении к его оксигруппе. Полученные трисазокрасители обработкой Cu-отдающими средствами превращают в соответствующие Cu-комплексы. Диазотируют 13,7 ч. **II** в 120 ч. воды и диазосуспензию приливают к содово-щел. р-ру 48,4 ч. 4-ацетоацетиламино-4′-нитростильбен-2,2′-дисульфокислоты в 400 ч. воды, по окончании сочетания выделяют моноазокраситель и размешивают в 1000 ч. воды; в течение 2 час. при 35—40° постепенно приливают 15,8 ч. Na_2S в 200 ч. воды, размешивают > 2 часов при 40° и выделяют дисазокраситель, который растворяют в 400 ч. воды, прибавляют 25 ч. конц. HCl и при 10° диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ в 50 ч. воды. По окончании диазотирования прибавляют 25 ч. кристаллич. Na-ацетата и сочетают с р-ром 27,5 ч. Na-соли **IV** в 200 ч. воды, полученный дисазокраситель отфильтровывают, размешивают в 600 ч. воды, прибавляют 6,9 ч. $NaNO_2$ и выливают суспензию в смесь 40 ч. конц. HCl и 160 ч. смеси льда с водой. Полученное диазодисазосоединение отфильтровывают и прибавляют к р-ру 24,6 ч. Na-соли **V** в 200 ч. воды и 200 ч. пиридина и выделяют трисазокраситель (**Iа**). Растворяют **Iа** при 85—90° в 2000 ч. воды, прибавляют 10 ч. соды и выливают в течение 30 мин. в р-р Cu-комплексной соли, полученной смешением 50 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 250 ч. воды с 90 ч. 25%-ного водн. NH_3, кипятят 12 час., после чего высаливают и выделяют Cu-комплекс **Iа**, темный порошок, окрашивающий волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в яркий оливковый цвет с выдающимися прочностями к свету и мокрым обработкам. Аналогично получают следующие Cu-комплексы красителей (указано строение исходного красителя и в некоторых случаях цвет окраски его Cu-комплекса на хлопковых волокнах): 1) **VIII** → **III** → **IV** → 2-бензоиламино-5-нафтол-7-сульфокислота, яркий оливково-зеленый; 2) **VIII** → **VI** → **IV** → 2-нафтол-4-сульфокислота (**XII**), зеленый; 3) **II** → **VI** → **IV** → **VII**, оливковый; 4) 2-амино-4-сульфобензойная к-та (**XIII**) → **VI** → 2-метокси-1-нафтиламин (**XIV**) → 1-нафтол-3,8-дисульфокислота (**XV**); 5) **VIII** → 4-ацетоацетиламинонитробензол (восстановление, ацилирование *п*-нитробензоилхлоридом и повторное восстановление) → **IV** → **XV** или **VIII** → **X** → **IV** → **XV**, зеленый; 6) **VIII** → **X** → 2-метокси-5-метиланилин (**XVI**) → 1,5-диокси-6-(2′-нафтолазо-1′)-нафталин-3,6′-дисульфокислота, серо-зеленый; 7) **II** → **III** → **IV** → **XII**; 8) **II** → **III** → **IV** → 1-нафтол-3,6-дисульфокислота (**XVII**); 9) **II** → **III** → **IV** → **XV**; 10) **II** → **III** → **IV** → 2-нафтол-3,6-дисульфокислота; 11) **II** → **III** → **IV** → 8-ацетиламино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота; 12) **II** → **III** → **IV** → 1-нафтол-6-бензоиламино-3,5-дисульфокислота; 13) 2-амино-3-нафтойная к-та → **III** → **IV** → **XI**; 14) **VIII** → **III** → **IV** → **V**; 15) **VIII** → **III** → **IV** → **XII**; 16) **VIII** → **III** → **IV** → 2-нафтол-6-сульфокислота; 17) **VIII** → **III** → **IV** → 6-(4′-хлорбензоиламино)-1-нафтол-3-сульфокислота; 18) **VIII** → **III** → **IV** → **XI**; 19) **VIII** → **III** → **IV** → 6-пропиониламино-2-нафтол-4-сульфокислота; 20) **VIII** → **III** → 2,5-диэтоксианилин → **XVII**; 21) **VIII** → **III** → 2,5-диэтоксианилин → **XV**; 22) **VIII** →

→ **III** → 2,5-диметоксианилин → 8-бутириламино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота; 23) **VIII** → **III** → 2,5-диметоксианилин → 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (**XVIII**); 24) **VIII** → **III** → **XVI** → 1,6-диокси-5-(2′-оксибензолазо)-нафталин-3,4′-дисульфокислота; 25) **VIII** → → **III** → **XVI** → 1,5-диокси-6-(1′-фенил-3′-метил-5′-пиразолоназо-4′)-нафталин-3,4″-дисульфокислота; 26) **VIII** → → **VI** → **IV** → 2-нафтол-6-сульфокислота; 27) **VIII** → → **VI** → **IV** → 6-(4′-хлорфениламино)-1-нафтол-3-сульфокислота; 28) **VIII** → **VI** → **IV** → 6-амино-1-нафтол-3-сульфокислота; 29) **VIII** → **VI** → **IV** → 6-ацетиламино-1-нафтол-3-сульфокислота; 30) **VIII** → **VI** → **IV** → 8-пропиониламино-1-нафтол-5-сульфокислота; 31) **VIII** → **VI** → **IV** → 6-(4′-метилбензоиламино)-2-нафтол-4-сульфокислота; 32) **XIII** → → **VI** → **IV** → **V**; 33) **XIII** → **VI** → **IV** → 6-циклогексиламино-1-нафтол-3-сульфокислота; 34) **XIII** → **VI** → **IV** → → 6-(4′-метилфениламино)-1-нафтол-3-сульфокислота; 35) **XIII** → 4-ацетоацетиламино-1-(4′-аминобензоиламино)-бензол (**XIX**) → **IV** → **XVII**; 36) **XIII** → **XIX** → **IV** → → 2-нафтол-3,6-дисульфокислота; 37) **XIII** → **XIX** → **IV** → → 2-нафтол-6,8-дисульфокислота; 38) **XIII** → **XIX** → **IV** → 8-ацетиламино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота; 39) **VIII** → **XIX** → **IV** → 6-амино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота; 40) **VIII** → **XIX** → **IV** → **XVIII**; 41) **VIII** → **X** → 1-амино-2-этоксинафталин-6-сульфокислота (**XX**) → **IX**; 42) **VIII** → **X** → **XX** → **XI**; 43) **VIII** → **X** → **XX** → **V**; 44) **VIII** → **X** → **XX** → **XII**; 45) **VIII** → **X** → **XIV** → **XVII**; 46) **VIII** → **X** → **XIV** → **XVIII**; 47) **VIII** → **X** → 1-амино-2-этоксинафталин → 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота; 48) **VIII** → 4-ацетоацетиламино-4′-аминодифенилмочевина-3′-сульфокислота (**XXI**) → **IV** → 6-(4′-метилфениламино)-1-нафтол-3-сульфокислота; 49) **VIII** → **XXI** → **IV** → → 6-ацетиламино-1-нафтол-3-сульфокислота; 50) **VIII** → → **XXI** → **IV** → **XI**; 51) **VIII** → **XXI** → **IV** → **V**; 52) **VIII** → → **XXI** → **IV** → **XVII**; 53) **VIII** → **XXI** → **IV** → 8-амино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота; 54) **VIII** → 4-амино-1-(4′-ацетоацетиламинобензоиламино)-бензол-3-карбоновая к-та → → **XVI** → 6-фениламино-1-нафтол-3,4′-дисульфокислота; 55) **VIII** → 4-амино-1-(4′-ацетоацетиламинобензоиламино)-бензол-3-карбоновая к-та → **XVI** → 6-(3′-карбоксифениламино)-1-нафтол-3-сульфокислота; 56) **VIII** → 4-ацетоацетиламино-1-(4′-аминобензоиламино)-бензол-2-карбоновая к-та → **IV** → 6-метиламино-1-нафтол-3-сульфокислота; 57) **VIII** → 4-ацетоацетиламино-1-(4′-аминобензоиламино)-бензол-2-карбоновая к-та → **IV** → 6-этиламино-1-нафтол-3-сульфокислота; 58) **VIII** → 4-ацетоацетиламино-4′-аминодифенил (**XXII**) → **IV** → 6-пропиламино-1-нафтол-3-сульфокислота; 59) **VIII** → **XXII** → **IV** → 6-фениламино-1-нафтол-3,3′-дисульфокислота; 60) **VIII** → **XXII** → **IV** → 6-(3′-метоксифениламино)-1-нафтол-3-сульфокислота; 61) **VIII** → **XXII** → **IV** → 6-карбометокси-1-нафто-3-сульфокислота; 62) **VIII** → **XXII** → **IV** → 6-карбоэтоксиамино-1-нафтол-3-сульфокислота; 63) **VIII** → **XXII** → **IV** → 6-карбопропоксиамино-1-нафтол-3-сульфокислота; 64) **VIII** → → **III** → **XVI** → 1,5-диокси-6-(1′-фенил-3′-метил-5′-пиразолоназо-4′)-нафталин-3-сульфокислота; 65) **VIII** → **III** → **XVI** → 1,5-диокси-6-[1′-(3″-хлорфенил)-3′-метил-5′-пиразолоназо-4′]-нафталин-3-сульфокислота. В. Уфимцев

55562 П. Хромсодержащие азокрасители. Нейер, Птижан, Верли (Chromium-containing azo dyestuffs. Neier Reinhard, Petitjean Charles, Wehrli Walter) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2735844, 21.02.56

Патентуются Cr-содержащие азокрасители общей ф-лы

$$\left[RN{=}N{-}C_6H_3(N{=}N{-}R'(SO_3H){-}O{-})(O{-}) \right]_2 Cr$$

I) (R — остаток диазосоставляющей бензольного или нафталинового ряда, не содержащий сульфогрупп; HO_3S — R′ — O — есть остаток азосоставляющей фенольного, нафтольного или пиразолонового ряда; атом O у остатка R′ находится в орто-положении к азогруппе). В частности, патентуются следующие **I** (указаны R и остаток HO_3S — R′ — O): а) фенил, 2-нафтол-4-сульфокислота (**II**); б) 2,4-диметилфенил, 2-нафтол-7-сульфокислота (**III**); в) нафтил-1, **II**; г) нафтил-1, 1-нафтол-4-сульфокислота (**IV**); д) 4-метоксифенил, **III**. Получаемые **I** пригодны для крашения шерсти, шелка, кожи и синтетич. N-содержащих (напр., полиамидных) волокон из нейтр. или слабокислой ванны в желтый, оранжевый, коричневый, оливковый и серый тона, обладающие выдающимися прочностями. 44,8 ч. дисазокрасителя, полученного сочетанием диазотированного 3-амино-4-оксиазобензола с **II**, нагревают при размешивании с 27 ч. $CrNH_4$-квасцов до 100° в 200 ч. формамида ~4 час. до окончания комплексообразования, высаливают р-ром NaCl, фильтруют и сушат, получают Cr-комплекс красителя **Iа**, окрашивающий из нейтр. ванны в серый цвет с хорошими прочностями. К р-ру 24 ч. $CrNH_4$-квасцов (2,6 ч. Cr) в 150 ч. воды при 50° прибавляют 2 ч. NaOH и размешивают, прибавляют 27,6 ч. салициловой к-ты и 14 ч. NaOH, нагревают и разбавляют до 250 объемн. ч.; к полученному р-ру прибавляют р-р 47,6 ч. дисазосоединения, полученного сочетанием 3-амино-4-окси-2′,4′-диметилазобензола с **III** и 4 ч. NaOH в 1000 ч. воды, кипятят до окончания комплексообразования, высаливают NaCl, отфильтровывают и сушат, получают Cr-комплекс красителя **Iб**, окрашивающий в серо-коричневый цвет с очень хорошими прочностями к свету, стирке, валке и поттингованию. Аналогично получают следующие **I** (указаны состав красителя и цвет окраски, полученной при помощи Cr-комплекса): **Iв**, 3-амино-4-окси-1-(нафтилазо-1′)-бензол (**V**) → → **II**, серый; **Iг**, **V** → **IV**, серо-коричневый; **Iд**, 3-амино-4-окси-4′-метоксиазобензол → **III**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-4′-метилазобензол → **IV**, коричневый; 3-амино-4-окси-2′,5′-диметилазобензол → 2-нафтол-6-сульфокислота (**VI**), серо-коричневый; 3-амино-4-окси-2′,3′-диметилазобензол → **III**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-2′,4′,6′-триметилазобензол → **VI**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-4′-*трет*-амилазобензол → **VI**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-2′-бром-4′-нитроазобензол → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4′-сульфокислота (**VII**), красно-коричневый; 3-амино-4-окси-3′-хлоразобензол → **VII**, красно-коричневый; 3-амино-4-окси-2′-метил-4′-хлоразобензол → **II**, серый; 3-амино-4-окси-4′-метоксиазобензол → → **II**, серый; 3-амино-4-окси-4′-этоксиазобензол → **III**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-4′-нитроазобензол → **VI**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-1-(нафтилазо-2′)-бензол → **IV**, серо-коричневый; 3-амино-4-окси-1-(нафтилазо-2′)-бензол → **II**, серый; **V** → **VII**, оранжевый; **V** → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-3′-сульфокислота, оранжевый; 3-амино-4-оксиазобензол → 1,3-диоксибензол-4-сульфокислота, красно-коричневый. В. Уфимцев

55563 П. Сернистые красители и способ их получения (Colorants au soufre et leur procédé de préparation) [J. R. Geigy. S. A.]. Франц. пат. 1107887, 5.01.56

Способ получения сернистчх красителей отличается

$$HO{-}\langle A \rangle{-}NH{-}\langle B \rangle \quad (I)$$

тем, что 1 ч. оксидифениламинового соединения общей ф-лы (I) (бензольное ядро *A* может содержать в качестве заместителей атомы галоида, ядро *B* — алкилы несколько повышенного мол. веса. и не менее одного свободного орто-положения по отношению к иминогруппе) смешивают в среде, не содержащей Fe, с 1,5—3 ч. полисульфида M_2S_x, или смеси щел. сульфида M_2S с таким кол-вом S, которое нужно, чтобы x равнялось 5—7, в присутствии воды и органич. р-рителей, растворимых в воде, т-ра кипения которых выше 100°, выделяют полученный неочищ. краситель и окисляют его

в щел. суспензии в присутствии неорганич. сернистых соединений. В качестве органич. р-рителей применяют спирты с т. кип. выше 100° и эфиры алифатич. спиртов (напр., моноалкиловые эфиры этиленгликоля); в качестве основного исходного сырья применяют 4-окси-дифениламины, замещ. метильными группами в ядре *B* (напр., 4-окси-4'-метилдифениламин). Последующее окисление выделенного неочищ. красителя проводят пропусканием воздуха. Р-р полисульфида из 122 ч. S, 98 ч. 60%-ного технич. Na_2S в 220 ч. монометилового эфира этиленгликоля фильтруют и прибавляют к фильтрату 100 ч. 4-оксидифениламина. Полученную смесь кипятят 60 час., поддерживая т-ру кипения 110° путем добавления небольшого кол-ва воды. После удаления р-рителя отгонкой с водяным паром осаждают краситель пропусканием воздуха при 40—60°, фильтруют, промывают и суспендируют в 600 ч. воды. К суспензии добавляют 20 ч. NaOH и интенсивно при перемешивании пропускают через нее воздух в течение 8 час. при 20—30°, затем краситель отфильтровывают и сушат. Он окрашивает хлопок в чистый цвет бордо, очень прочный к щелочам и хлору. В качестве органич. р-рителя можно также применять моноэтиловый эфир этиленгликоля, этиленгликоль, монометиловый эфир диэтиленгликоля, циклогексанол или пиридин. Описаны примеры получения аналогичных сернистых красителей из 4-окси-2'-метил-,4-окси-3'-метил-, 4-окси-4'-метил, 2-метил-5-изопропил-4'-окси,-4-окси-2',4'-диметил- и 4-окси-2',5'-диметилдифениламинов, окрашивающих хлопковые волокна в коричневато-красные тона с хорошими прочностями, и приведены 2 примера крашения полученными красителями. О. Славина

55564 П. Способ получения красителей. Браун, Трейге (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen. Braun Willy, Treuge Gerhard) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 925245, 17.03.55

Реакцией 1,5-диамино-2,6-дигалоидантрахинонов с галоидангидридами карбоновых к-т при нагревании

получают различных оттенков красные красители общей ф-лы (I) (R' и R'' — органич. остатки; X' и X'' — галоид; X'''—Н или галоид), очень трудно растворимые в обычных р-рителях и обладающие по большей части высокой т-рой плавления. Они пригодны в качестве пигментных красителей для лакокрасочной пром-сти, окраски пластич. масс и прядильных масс различных синтетич. и искусств. волокон, а также в качестве промежуточных продуктов для получения других красителей. Смесь 100 ч. 1,5-диамино-2,6-диброммантрахинона (II), 156 ч. C_6H_5COCl (или соответствующего кол-ва C_6H_5COBr) и 600 ч. безводн. нитробензола (III) при размешивании нагревают ~1 час при 120—125°, 3—3,5 часа при 140—145° и 1 час при 160—165°, по охлаждении отфильтровывают, промывают III, CH_3OH и водой, получают 119—124 ч. красно-коричневого красителя, фракционированием которого из H_2SO_4 получают яркий желтовато-красный пигмент — 1,9,5,10-дифенилдиметоксазино-2,6-дибромхлорантрацен, т. пл. 399—400°. Аналогично получены следующие красители: а) из 25 ч. II, 48,6 ч. *n*-хлорбензоилхлорида и 200 ч. III (1 час при 120—125°, 2—3 часа при 140—145° и 1—2 часа при 160—165°)—38,5 ч. 1,9,5,10-ди-(*n*-хлорфенилметоксазино)-2,6-дибромхлорантрацена, синевато-красный пигмент; б) аналогично «а»), но с применением *o*-хлорбензоилхлорида получают 1,9,5,10-ди-(*o*-хлорфенилметоксазино)-2,6-дибромхлорантрацен, синевато-красный пигмент; в) из 25 ч. II, 40 ч. *n*-метилбензоилхлорида и 150 ч. III (1 час при 120—125°, 2 часа при 140—145°)—25,5 ч. темно-красного пигмента, т.пл. выше 450°; г) из 25 ч. 1,5-диамино-2,6-дихлорантрахинона, 46 ч. C_6H_5COCl и 150 ч. III (1 час при 120—125°, 2,5 часа при 140—145°) — 34,2 ч. красного пигмента; д) из 30 ч. II, 45 ч. хлорангидрида 1-нафтойной к-ты и 180 ч. III (1 час при 120—125°, 2—3 часа при 140—145°) — 35,2 ч. 1,9,5,10-ди-α-нафтилдиметоксазино-2,6-дибромхлорантрацена, красные иглы, т. пл. 370°; е) из 50 ч. II, 86 ч. *м*-метоксибензоилхлорида и 350 ч. III (~1,5 часа при 140—145°)—68 ч. 1,9,5,10-ди-*м*-метоксифенил-диметоксазино-2,6-дибромхлорантрацена, т. пл. 296—297° (из трихлорбензола), яркий желтовато-красный пигмент. В. Уфимцев

55565 П. Способ получения кубовых красителей. Эккерт, Арм (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Eckert Wilhelm, Arm Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 936945, 22.12.55

Кубовые красители общей ф-лы (I) (R — ацил) получают р-цией 1-аминоантрахинон-3-альдегида (II) с NH_2NH_2, а затем обработкой полученного 1-аминоантрахинон-3-альдегидазина (Ia, R — H) ацилирующими средствами или в обратном порядке сначала обработкой II ацилирующими средствами, а затем р-цией полученного 1-ациламиноантрахинон-3-альдегида с NH_2NH_2. К кипящему р-ру 10 ч. II (красные призмы, т. пл. 250°) в 800 ч. лед. CH_3COOH в течение 30 мин. приливают р-р 3 ч. гидразинсульфата в 200 ч. воды и кипятят 3 часа, получают Ia, красные призмы. 10 ч. Ia, 11,2 ч. C_6H_5COCl, 6,6 ч. Na-ацетата и 300 ч. нитробензола нагревают 1 час при 190—200°, по охлаждении отфильтровывают желтые призмы I, где R — бензоил, окрашивающий хлопковое волокно из красновато-синего куба в яркий зеленовато-желтый цвет. Аналогично получают следующие I (приведены исходные в-ва, строение I, цвета куба и выкраски на хлопковом волокне): из 10 ч. Ia и 12,7 ч. *o*-фторбензоилхлорида, I (R — *o*-фторбензоил), фиолетовый, зеленовато-желтый; из Ia и *м*- или *n*-фторбензоилхлорида, аналогичный, но более красноватый краситель; из 10 ч. Ia и 14 ч. *o*-хлорбензоилхлорида — I (R — *o*-хлорбензоил), фиолетовый, зеленовато-желтый; из Ia и *м*- или *n*-хлорбензоилхлорида, или 17,6 ч. *o*-, *м*- или *n*-бромбензоилхлорида, или 16,9 ч. 2,4-, 2,5- или 3,4-дихлорбензоилхлорида, или 16,7 ч. 3-трифторметилбензоилфторида, или 16,5 ч. хлорангидрида дифенил-4-карбоновой к-ты— аналогичные красители; из 10 ч. Ia и 13,6 ч. 3-метоксибензоилхлорида или 15,3 ч. хлорангидрида 1-нафтойной к-ты, фиолетовый, желтый. 10 ч. Ia, 12,4 ч. хлорангидрида *o*- или *n*-толуиловой к-ты и 450 ч. пиридина кипятят 2 часа, по охлаждении выделяют I (R — *o*- или *n*-метилбензоил), фиолетовый, зеленовато-желтый. 10 ч. II, 11,2 ч. C_6H_5COCl и 100 ч. нитробензола кипятят 2 часа при 180—200°, по охлаждении выделяют 1-бензоиламиноантрахинон-3-альдегид; 12,5 ч. последнего растворяют при кипении в 900 ч. лед. CH_3COOH, прибавляют в течение 15 мин. р-р 3,3 ч. гидразинсульфата в 225 ч. воды и кипятят 3 часа, выделяют I (R — бензоил), фиолетовый, зеленовато-желтый. 10 ч. II, 12,7 ч. *o*-фторбензоилхлорида кипятят 2 часа в 100 ч. пиридина и конденсацией полученного продукта с NH_2NH_2 получают I (R — *o*-фторбензоил), фиолетовый, зеленовато-желтый. Аналогично получают I (R—*o*-бром- или *o*-хлорбензоил). В. Уфимцев

55566 П. Способ получения кубовых красителей антрахинонового ряда. Ю ц (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachnonreihe. J u t z E r i c h) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936589, 15.12.55

Кубовые красители получают из галоидангидридов 1-аминоантрахинон-3-карбоновой к-ты и способных переходить в куб аминов антрахинонового ряда, по пат. ФРГ 883177 (РЖХим, 1956, 59401), с тем отличием, что галоидангидриды 1-нитро- и 1-амино-2-метилантрахинон-3-карбоновой к-ты вводят в р-цию с аминоантрахинонами, после чего свободные аминогруппы полученного в-ва можно ацилировать. Смесь 22 ч. 1-аминоантрахинона, 35 ч. хлорангидрида 1-нитро-2-метилантрахинон-3-карбоновой к-ты (I) (т. пл. 180°; получен обработкой соответствующей к-ты PCl_5 в толуоле и последующим осаждением лигроином) и 350 ч. *о*-дихлорбензола кипятят ~ 1 часа при размешивании, по охлаждении отфильтровывают, промывают *о*-дихлорбензолом и спиртом, полученный высушенный 1-(1′-нитро-2′-метилантрахинон-3′-карбонил)-аминоантрахинон при 0° переpастворяют из конц. H_2SO_4 и пасту продукта обрабатывают 1 час щел. р-ром $Na_2S_2O_4$ для превращения в 1-(1′-амино-2′ - метилантрахинон-3′- карбонил)- аминоантрахинон, окрашивающий хлопчатобумажное волокно из красно-коричневого куба в оранжевый цвет. При нагревании и перемешивании 10 ч. последнего с 10 ч. C_6H_5COCl в 300 ч. *о*-дихлорбензола до прекращения выделения HCl-газа получают 1-(1′-бензоиламино-2′-метилантрахинон-3′-карбонил)-аминоантрахинон, красящий в яркий зеленовато-желтый цвет. Аналогично получены (приведены исходные и конечные в-ва, цвета куба и выкраски на хлопке): из I и 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона получают 1-(1′-нитро-2′-метилантрахинон-3′- карбонил)-амино-4- бензоиламиноантрахинон, 1-(1′-амино -2′-метилантрахинон -3′-карбонил)-амино-4-бензоиламиноантрахинон (—, оранжево-красный) и 1-(1′-бензоиламино-2′-метил-3′-карбонил)-амино-4- бензоиламиноантрахинон (фиолетово-красный, оранжевый); из 1-аминоантрахинона и хлорангидрида 1,5-динитро-2-метилантрахинон-3-карбоновой к-ты— 1-(1′,5′-динитро-2′ -метил-3′ -карбонил)-аминоантрахинон, 1-(1′,5′- диамино-2′ -метил-3′ -карбонил) - аминоантрахинон и 1-(1′, 5′-дибензоиламино-2′-метил-3′-карбонил)-аминоантрахинон (винно-красный, яркий красновато-желтый). Смесь 24 ч. 2-окси-3-аминоантрахинона, 34 ч. I и 700 ч. трихлорбензола нагревают при ~140—160° до прекращения выделения HCl-газа, добавляют 4 ч. *п*-толуолсульфокислоты и нагревают при ~200°, пока проба со щелочью не будет давать больше никакого изменения окраски, и выделяют 2-(1-нитро-2-метилантрахинонил-3)-[антрахинон-2′(N), 3′ : 4,5-оксазол] (II). Циклизацию в оксазол для получения II можно выполнить и иным способом: по охлаждении выделить первоначально образующийся 3-(1′-нитро-2′-метилантрахинон- 3′ -карбонил) - амино-2-оксиантрахинон и подвергнуть нагреванию с конц. H_2SO_4 при 90—100°. При обработке, переосажденного из конц. H_2SO_4, II щел. р-ром $Na_2S_2O_4$ при 20° нитрогруппа восстанавливается и при последующей продувке воздухом образуется 2- (1-амино-2-метилантрахинонил-3)-[антрахинон-2′(N), 3′ : 4,5-оксазол], окрашивающий растительные волокна из оливково-зеленого куба в красно-оранжевый цвет. Ацилированием 10 ч. последнего 12 ч. *п*-хлорбензоилхлорида в 400 ч. *о*-дихлорбензола 2 часа при кипении получают 2-[1-(*п*-хлорбензоиламино)-2-метилантрахинонил-3]-[антрахинон-2′(N), 3′ : 4,5-оксазол], окрашивающий хлопковые волокна в желтый цвет.

В. Уфимцев

55567 П. Антрахиноновые триазиновые кубовые красители. Э б е л ь, Р у п п, К е л л е р (Anthraquinone triazine vat dyestuffs. E b e l F r i e d r i c h, R u p p W a l t e r, K e l l e r W a l t e r) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2735849, 21.02.56

Кубовые красители общей ф-лы (I) (R — фенил, 3′-метилфенил, 4′-метилфенил, 2′-метоксифенил, 3′-метоксифенил, 4′-метоксифенил, 4′-хлорфенил или 2′,4′-дихлорфенил) получают конденсацией 1 моля соответствующего 2-фенил-4,6-дихлор-1,3,5-триазина с 2 молями 1,4-диамино-2-ацетилантрахинона (II). Р-цию проводят, преимущественно, при нагревании при 70—250° (120—210°) в среде инертного высококипящего р-рителя (напр., $C_6H_5NO_2$ (III), дихлорбензола или трихлорбензола) до прекращения выделения галоидоводорода; прибавление связывающих к-ту средств (поташа, Na-ацетата, Na_2SO_3, пиридина) не является необходимым, но в некоторых случаях оказывается полезным. I окрашивают волокна природной и регенерированной целлюлозы и полиамидов в ровные синие тона с высокими прочностями. К 28 ч. II в 600 ч. III при 100° прибавляют 11 ч. 2-фенил-4,6-дихлор-1,3,5-триазина, постепенно нагревают и размешивают 2 часа при 170°, по охлаждении отфильтровывают, промывают CH_3OH и сушат при 80° 29,6 ч. I (R — фенил), синий микрокристаллич. порошок, окрашивающий из темно-красного куба в красновато-синий цвет. Аналогично из 34 ч. II, 600 ч. III и 15,6 ч. 2-(4′-хлорфенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина получают 36 ч. I (R — 4′-хлорфенил), синий микрокристаллич. порошок, окрашивающий из темно-красного куба в красновато-синий цвет (в дальнейшем в конце примера указываются цвета куба и окраски, получаемой на волокнах); из 28 ч. II, 500 ч. III и 12 ч. 2-(3′-метилфенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина — 26 ч. I (R — 3′-метилфенил), синий; мелкокристаллич. порошок, почти черный, синий; из 28 ч. II, 500 ч. III и 12 ч. 2-(4′-метилфенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина — 28,5 ч. I (R — 4′-метилфенил),—, синий; из 28 ч. II, 500 ч. III и 12,8 ч. 2-(2′-метоксифенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина — 28 ч. I (R — 2′-метоксифенил), синий порошок, темно-красный, синий; из 28 ч. II, 500 ч. III и 12,8 ч. 2-(3′-метоксифенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина — 28 ч. I (R — 3′-метоксифенил), синий порошок, темно-красный, синий; из 28 ч. II, 500 ч. III и 12,8 ч. 2-(4′-метоксифенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина — 28 ч. I (R — 4′-метоксифенил), синий порошок, темно-красный, синий; из 29 ч. II, 500 ч. III и 14,7 ч. 2-(2′4′-дихлорфенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазина — 35,5 ч. I (R — 2′,4′-дихлорфенил), синий микрокристаллич. порошок, темно-красный, синий.

В. Уфимцев

55568 П. Способ получения солей 4-анилиноанилин-N′-сульфокислоты, пригодных для образования окислительных красителей. Л а н ц, К р е м е р (Verfahren zur Herstellung von für die Bildung von Oxydationsfarbstoffen verwendbaren Salzen der 4-Anilinoanilin-N′-sulfonsäure. L a n t z R o b e r t L a z a r e, K r e m e r G i l b e r t V i c t o r) [Compagnie Française des Matières Colorantes]. Пат. ФРГ 950290, 4.10.56

Соли 4-анилиноанилин-N′-сульфокислоты (I — к-та), пригодные для образования окислительных красителей, получают р-цией I с основаниями общей ф-лы N(R)-(R′) R′ (R, R′ и R″ — H, алкил, оксиалкил, алкоксиалкил или аминоалкил; R и R′ могут быть связаны друг с другом с образованием гетероциклич. кольца). В 500 ч. теплой воды растворяют технич. смесь 32,5 ч. Na-соли I и 17,5 ч. минер. Na-солей, охлаждают до 5°

и прибавляют 25 объемн. ч. р-ра HCl (420 г/л), через 15 мин. отфильтровывают I и промывают водой при 15°, выход 90%. 100 ч. I вносят в 32,2 объемн. ч. 20%-ного водн. NH_3 и 50 ч. воды, по охлаждении выделяют NH_4-соль I, остаток ее выделяют из фильтрата упариванием в вакууме при 20°. Получаемые соли значительно удобнее для применения сравнительно с исходной Na-солью I вследствие большей растворимости. Растворимость солей I в воде при 20°: Na-соль 6,3%; NH_4-соль 40,0%; этиламиновая соль 50%, морфолиновая соль 29%.
В. Уфимцев

См. также: Синтез азокрасителей 54357. Полиметиновые красители 54432

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

55569. Описание характерных отличий джута видов *Capsularis* и *Olitorius* и волокна *Hibiscus*. Чаттерджи, Бандьопадхьяй, Мазумдар (Characterization of *Capsularis Olitorius* jute and mesta fibrees. Chatterjee H., Bandyopadhyay S. B., Mazumdar A. K.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 1, 52—54 (англ.)

С целью выявления характерных отличий между волокнами джута видов *Olitorius* и *Capsularis*, а также между джутом и *Hibiscus cannabinus*, значительное кол-во образцов этих лубяных волокон было подвергнуто хим. анализу на содержание ацетильных групп, азота, жиров и восков. Результаты испытания показывают, что наиболее надежным критерием для различия этих лубяных волокон в настоящее время можно признать только показатель содержания ацетильных групп, который может использоваться с некоторыми оговоренными ограничениями. К. Маркузе

55570. Заменители пищевых продуктов (применяемых в отделке и шлихтовании). Бубнова Е. А. Текстильная пром-сть, 1955, № 12, 49—50

Для указанных целей мездровый клей является дешевым заменителем крахмальных продуктов. Шлихта (Ш) с 4,5% содержания мездрового клея рекомендуется для шлихтования основ из вискозного шелка № 45 (саржа арт. 4303) вместо желатиновой (Ш). Кроме мездрового клея (Ш) содержит 8% мыла (40%-ного) и 5% глицерина. Такая (Ш) дает удовлетворительные производственные показатели по обрывности основы и производительности труда и легко удаляется с ткани при подготовке ее к крашению. Крахмальная (Ш) может быть заменена (Ш) из альгината натрия, но последняя пока сравнительно дорога. Н. Соколова

55571. За широкое внедрение перекисного способа беления хлопчатобумажных тканей. Асташев А. Г., Сурков Н. А., Милинский Н. А., Текстильн. пром-сть, 1957, № 1, 47—48

На многих отечественных отделочных ф-ках получает широкое распространение щел.-перекисный способ беления тканей, осуществляемый в варочных котлах. Подробно описывается режим беления по этому способу пестротканого ассортимента на фабрике им. В. Слуцкой и бельевых тканей на Семеновской ф-ке. Приводится состав антикоррозийной известково-цементной обмазки внутренних стенок варочных котлов и способ изготовления цветных мелков, рекомендуемых для пометки тканей, отбеливаемых по перекисному способу. В дальнейшем щел.-перекисная отбелка тканей должна проводиться непрерывным методом с использованием агрегатов АОЖ-2. О. Голосенко

55572. Новое в перекисном белении. Мур, Белл (New developments in peroxide bleaching. Moore J. L., Bell T. E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 19, 679—681 (англ.)

В настоящее время в США приблизительно 85% отбеливаемых хлопчатобумажных тканей обрабатывается по способу непрерывного перекисного беления. Дается примерная проводка и рецептура для одностадийного процесса беления и сравнительный расчет стоимости строительства, оборудования и эксплуатационных расходов в условиях применения одно- и двухстадийного способа перекисного беления хлопчатобумажных тканей. Приведен пример одноварочной перекисной отбелки в котлах и рецептура бессиликатной отбелки с заменой силиката триполифосфатом натрия. Кратко описывается процесс одностадийного беления хлопчатобумажного трикотажного полотна. С. Светов

55573. Установка для непрерывного беления тканей в расправленном состоянии с помощью хлорита натрия. Фогель (Kontinue — Breitbleichanlagen für Natriumchlorit. Vogel B.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, **12**, № 1, 38—42 (нем.)

Метод отбелки тканей (Т), основанный на пропитке их хлоритным р-ром с последующим пропуском материала через короткий зрельник с парами к-ты, не обеспечивает полного разрушения остатков семенных коробочек в Т, выработанных из засоренного хлопка. По этой причине длительность прогревания увеличивают до 4—6 час. Процесс осуществляют на новой установке для непрерывного беления, сконструированной фирмой Гербер (ФРГ). Отбельный агрегат состоит из пропиточной коробки закрытого типа, в которой Т обрабатывают кислым хлоритным р-ром (25°), отжимных валов, короткого зрельника, термореакционной камеры и 4-секционного широкопрогонного промывного аппарата. В термореакционной камере выходящая из зрельника Т (дополнительно прогретая в соединяющем зрельник с камерой канале) накатывается на ролик диаметром до 1,5 м и в этом состоянии, при медленном вращении ролика, прогревается в течение нескольких часов. Непрерывность процесса обеспечивается тем, что камера вмещает от 4 до 6 таких роликов, периодически перемещаемых вдоль камеры, из которых первый находится в стадии накатки; последний — в стадии раскатки, а промежуточные ролики — в стадии прогрева. Скорость обработки Т с помощью привода PIV может регулироваться в пределах от 20 до 80 м в 1 мин. Заправочная длина Т в зрельнике — 30 м и на 4 роликах — от 15 000 до 25000 м. Т-ра в зрельнике 70—75° и в реакционной камере 65—70°. Расход хлорита натрия составляет 0,5—3,5% к весу Т (при pH 3—4). О. Голосенко

55574. Применение кислот для обесклеивания натурального шелка. Корчагин М. В., Терехова Г. М., Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 33—45

Исследование кислотно-мыльного способа обесклеивания шелка (Ш), предложенного Викторовым и Блох (За реконструкцию текстильн. пром-сти, 1932, № 4), показало, что последовательная обработка (Ш) сперва в кислом, а затем в щел. р-рах является более эффективной, чем обработка в одном щел. р-ре. Наиболее благоприятные условия в смысле ускорения процесса обесклеивания (Ш) и понижения степени деструкции фиброина создаются при применении миним. конц-ии к-ты (0,015 н.) и максим. т-ры (95—100°). HCl (к-та) более эффективна, чем H_2SO_4. Физ.-хим. и физ-мех. показатели (вязкость, устойчивость к изгибам, механич. прочность, удлинение, устойчивость к стирке, к действию света и погоды) (Ш), обесклеенного в оптимальных условиях по кислотно-щелочному способу, не уступают таковым (Ш), обесклеенного на мыльном р-ре. О. Голосенко

55575. Влияние условий обесклеивания натурального шелка на накрашиваемость его прямыми красителями. Корчагин М. В., Цифрова А. Ф., Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 45—56

Натуральный шелк (Ш), отваренный в р-рах Na_2CO_3 (0,06—0,1 М), $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (8—16 *г/л*), NaOH (0,02—0,08 н.), показывает повышенную адсорбцию прямого чисто-голубого по сравнению с Ш, отваренным в р-ре мыла. Степень накрашиваемости (Н) возрастает с повышением т-ры, конц-ии и длительности обработки Ш этими реактивами. Наиболее сильное нарастание Н волокна (до 180%) вызывает отварка Ш в р-рах NaOH. Эффект не проявляется только в наиболее мягких условиях обесклеивания Ш, проводимого при 50° в р-ре 0,02 н. NaOH. В отличие от Na_2CO_3 и других щел. реактивов, имеющих pH р-ра $\geqslant 11$, бикарбонатно-карбонатные смеси, взятые даже в относительно высоких конц-иях, этого эффекта не показывают. Повышенная Н Ш, вызываемая 0,1—0,2 М р-рами Na_2CO_3, полностью предотвращается при введении в эти р-ры $>0{,}025$ М $NaHCO_3$. Эффект увеличения Н не наблюдается при обесклеивании Ш на р-рах к-т. Повышенная адсорбция красителя при отварке Ш в сильнощел. р-рах объясняется пептизационным набуханием волокна. О. Голосенко

55576. Отделка терилена.— (The finishing of «Terylene» —), Text. Mercury and Argus, 1956, 135, № 3518, 393, 400 (англ.)

Изделия из филаментарного и штапельного терриленового волокна перед крашением следует освободить от масел и иных загрязнений, а затем подвергнуть процессу стабилизации (С). Наилучшим методом С является обработка ткани (Т) горячим воздухом на сушильно-ширильных игольчатых рамах. Крашение Т рекомендуется проводить после их С. Белую пряжу, используемую в пестротканных изделиях совместно с окрашенной, следует перед ткачеством подвергнуть паровой фиксации при т-ре $>120°$. В этом случае Т не будет нуждаться в С. С целью придания Т водоотталкивающих свойств и устойчивости к сминанию применяют обработку ее силиконами. Легкие плательные ткани, изготовленные из фиксированной и нефиксированной пряжи с целью получения выпуклой фактуры, сначала обрабатывают в расправленном виде в кипящей воде на непрерывных машинах, предназначенных для крепирования Т или на звездах, а затем подвергают дальнейшей релаксации при т-ре 170—180° на сушильно-ширильных рамах. Л. Смирнова

55577. Влияние содержания карбоксильных групп и азота в монокарбоксилцеллюлозе на ее накрашиваемость. Садов Ф. И., Калинина К. Г., Син Мен Хен, Научно-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 20—29

Монокарбоксилцеллюлозу (I) получали по методу окисления очищ. хлопкового волокна N_2O_4, взятой как в газообразной форме, так и в форме р-ра ее в CCl_4. Установлено, что при постоянном содержании карбоксильных групп в препаратах присутствие нитратного азота снижает накрашиваемость волокна прямым чисто-голубым. Еще в большей мере, чем наличие нитратного азота, понижает накрашиваемость волокна увеличенное содержание COOH-групп. Чем выше содержание COOH-групп в I, тем меньше в ней нитратного азота. О. Голосенко

55578. Адсорбция некоторых производных бензола и нафталина на хлопке из водных растворов. Карпухин П. П., Килимов А. П., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 141—149

Изучена адсорбция (А) на хлопок из водн. р-ров некоторых моно- и дипроизводных бензола. Полученные изотермы плохо описываются ур-нием Лангмюра. Величина предельной А монопроизводных бензола уменьшается в ряду $NH_2 > C(H) = 0 > OH > NO_2 > CH_3$. Введение второго заместителя и его взаимное расположение оказывает существенное влияние на А. Величины сорбции (Γ_x) при равновесной конц-ии C_x зависит от растворимости (P) в-ва в воде. Эта зависимость описывается ур-нием $K = \alpha / P^m$, где $K = \Gamma_x / C_x$ при $t = 23°$; α и m — постоянные величины, равные для данного случая соответственно 1023 и 1,2. Н. Соколова

55579. Определение сродства кислотных красителей к белковым волокнам и капрону. Дятлова Л. Н., Садов Ф. И., Шиканова И. А., Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 3—12

Шерсть, шелк и капроновое волокно (В) окрашивались в течение 6 суток при 60° кислотными красителями: красным Ж, бордо, красным С, красным ализариновым и зеленым антрахиноновым, взятыми в р-рах различной конц-ии. Сродство красителей к волокнам (СКВ) характеризовалось конечной величиною pH р-ра, при которой равновесная адсорбция красителя составляла 0,5 от величины насыщения волокна (метод Петерса). Было установлено, что оба исследованных красителя антрахинонового ряда обладают большим СКВ, чем азокрасители. Среди последних СКВ уменьшается с увеличением числа сульфогрупп. Активность взаимодействия кислотных красителей с волокнами увеличивается в ряду шерсть — шелк — капрон. О. Голосенко

55580. К вопросу об обратимости процесса крашения кислотными красителями. Шиканова И. А., Садов Ф. И., Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 12—20

Изучалась обратимость процесса кислотного крашения шерсти, натурального шелка и капрона. Критерием обратимости было принято кол-во красителя, перешедшего в воду при многократном экстрагировании окрашенного образца кипящей водой. Для одного красителя (метанилового желтого) обратимость процесса была исследована термодинамич. способом (сопоставлением величин сродства, выведенных из опытов по сорбции и по десорбции). Было установлено, что для кислотных красителей со средней и хорошей выравнивающей способностью процесс крашения шерсти, шелка и капрона является обратимым. Плохо выравнивающиеся красители в принятых условиях эксперимента полностью не удаляются с волокна. Поэтому вопрос об обратимости процесса крашения ими нуждается в дальнейшем исследовании. О. Голосенко

55581. О влиянии заместителей на адсорбцию прямых красителей на хлопке. Карпухин П. П., Килимов А. П., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 151—158

Высказано предположение, что предельная равновесная сорбция (РС) прямых красителей (К) зависит в значительной степени от величины расстояния между активными группами К, способными вступать в водородную связь с — OH-группами целлюлозы. Это предположение подтверждено экспериментально тем, что для тех К, у которых расстояние между активными группами соответствует периоду идентичности целлюлозы, имеет место бо́льшая РС, нежели для тех, у которых это расстояние существенно отличается от этой величины. Установлено, что изотермы адсорбции на хлопке из водн. р-ров изученных прямых К хорошо согласуются с ур-нием изотермы адсорбции Лангмюра. Существенным фактором, обусловливающим сродство К к целлюлозе, является взаимное расположение активных групп в К, что может привести или к положительным или к отрицательным эффектам сопряжения или индуктивным эффектам. Наибольшее значение РС наблюдается в тех случаях, когда преобладает положи-

тельный эффект сопряжения или индуктивный эффект, при отсутствии отрицательных эффектов. Усиление отрицательных эффектов сопряжения или индукции резко снижает значение РС. Процесс сорбции прямых К сопровождается изменением pH красильного р-ра, что указывает на возможность протекания вторичных процессов, требующих спец. изучения. Н. Соколова

55582. Макроскопическая прерывистость в окраске невытянутых филаментов найлона 66. Форуорд, Симменс (Macroscopic discontinuities in the dyeing of undrawn 66 nylon filament. Forward M. V., Simmens S. C.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 10, 1671—1674 (англ.)

Микроскопические исследования срезов окрашенных монофиламентов и щетины из невытянутого найлона ясно показывают отсутствие поглощения красителя кристаллич. участками волокна (сферулитами) и равномерное распределение красителя в остальной аморфной части волокна. Величина равновесной сорбции находится в обратной зависимости от видимого содержания сферулитов в волокне. Эффект хорошо проявляется при крашении волокна основными (метиленовый голубой ZFS) и дисперсными (дюранол ярко-синий BN) красителями. З. Панфилова

55583. Крашение пряжи в паковках. II. Влияние модуля ванны в крашении прямыми красителями. Армфилд, Боултон, Кранк (Package dyeing. II — The effect of liquor ratio on direct dyeing. Armfield W., Boulton J., Crank J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1956, **72**, № 6, 278—286 (англ.)

Лабораторное исследование влияния модуля (М) ванны в крашении пряжи прямыми красителями на аппаратах показало, что при меньшем М ванны (1 : 6) получаются лучшие результаты в отношении степени и скорости выбирания красителя, чем при большем М (1 : 20). В начальной стадии крашения ровнота окраски в случае малого объема ванны недостаточна, но в дальнейшем быстро улучшается и становится лучше, чем при крашении в большом объеме. Отсюда дается рекомендация пользоваться малым М ванны и высокой скоростью циркуляции р-ра при аппаратном крашении пряжи. Описан лабор. аппарат, позволяющий проводить крашение при малом М ванны. Он состоит из сосуда емк. 100 *мл* с отводной трубкой для входа воздуха. Дно сосуда соединено с наклонной трубкой (в которую помещают пряжу) длиной 182 *мм* и внутренним диам. 9 *мм*, эта трубка соединена с другого конца с капиллярной трубкой (диам. 1,5 *мм*), подходящей к левому, направленному вверх ответвлению аппарата, соединенному в свою очередь резиновой трубкой с таким же правым ответвлением, соединенным с красильной ванной; резиновая трубка проходит под 2 плунжерами, из которых один опускается, закрывая трубку в то время, как другой поднимается, оставляя ее открытой. При этом в левом лимбе создается вакуум, вследствие которого красильный р-р всасывается через пряжу и затем поступает обратно через резиновую трубку. Скорость тока жидкости определяется степенью разрежения и измеряется временем наполнения сифонной трубки (емк. 3,2 *мл*) на правом лимбе. Весь аппарат погружен в водяной термостат. Приведена схема аппарата. О. Славина

55584. Крашение полиакрилонитриловых волокон. Нёйфанг (Neue Erkenntnisse beim Färben von Polyacrylnitrilfasern. Neufang K.), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 12, 1435—1438, Diskuss., 1438 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Окраски полиакрилонитриловых волокон, полученные с помощью кислотных красителей по купронному методу, показывают заметное побурение в процессе декатировки или запаривания под давлением. В результате такого запаривания снижается также прочность окрасок к мокрым обработкам, что выражается в усилении степени закрашивания одновременно обрабатываемого белого материала. Это явление было подвергнуто всестороннему исследованию. Предположение о возможном диспропорционировании поглощенных ионов закиси меди, в процессе запаривания, на металлич. медь и ионы окиси меди $2Cu^{+}Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+}$ не подтвердилось, так как ионов меди в кислых вытяжках из окрасок или из омедненного белого волокна обнаружено не было. Причина снижения прочности окрасок усматривается в гидролизе продуктов хим. взаимодействия положительно заряженного медного комплекса акрилонитрилового волокна с анионами красителей. Эта теория подтверждается найденной обратной зависимостью между степенью устойчивости окрасок к запариванию и величиной отношения мол. веса примененного красителя к кол-ву содержащихся в нем сульфогрупп. Чем ниже мол. вес красителя и чем выше степень его сульфирования, тем выше устойчивость красителя к декатировке. Кроме того, было замечено, что антрахиноновые кислотные красители более устойчивы, чем азокрасители. Причина побурения окрасок остается невыясненной. О. Голосенко

55585. Актуальные вопросы беления, крашения и отделки. Йост (Aktuelles über Bleichen, Färben und Appretieren. Jost St.), Textil — Rundschau, 1955, **10**, № 12, 666—671 (нем.)

Краткое содержание 13 работ по вопросам беления, крашения и отделки, доложенных в сентябре 1955 года представителями различных европейских стран на съезде колористов и красильщиков в Портруше (Северная Ирландия). З. Панфилова

55586. О современных проблемах текстильно-отделочного производства. Элёд (Über die gegenwärtigen Probleme der Textilveredlung. Elöd E.), Z. ges. Testilind., 1956, **58**, № 23, 895—899 (нем.)

Обзорный доклад о новых проблемах, возникающих в красильно-отделочном произ-ве, в связи с широким внедрением в текстильную пром-сть синтетич. волокон. К. Маркузе

55587. Современные проблемы крашения и аппретирования. Хёхтлен (Moderne Farbstoff- und Appreturprobleme. Höchtlen August), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 12, 421 (нем.)

За послевоенный период германская фирма Байер разработала и выпустила следующие наиболее важные виды красителей: фталоген ярко-синий (для особо прочного и яркого крашения целлюлозных волокон), акраминовые красители (для пигментной печати и крашения по всем видам волокон), астразоновые красители (для крашения пилиакрилонитриловых волокон), резолиновые красители (для крашения полиэфирных волокон). Новые аппретирующие продукты: импранили (на полиуретановой основе) — для получения стойких аппретов и в качестве добавки к противосминаемым аппретам и перлиты (на силиконовой основе) — для гидрофобной отделки. К. Маркузе

55588. Крашение и отделка тканей из ацетатного шелка и найлона. Меллор (Das Färben und Ausrüsten von Maschenwaren aus Acetat und Nylon. Mellor A.), Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1956, № 7, 489, 490, 492—493; № 8, 559—562, 564 (нем.)

Практические указания по подготовке к крашению, крашению и отделке трикотажных и тканых изделий из ацетатного шелка и найлона. Суровые ткани должны поступать на ф-ку только в виде рулонов, накатанных на картонные ролики. При хранении на складе свыше 2 месяцев суровье следует промывать, чтобы избежать окисления шлихтующих и замасливающих в-в. Трикотажные ткани перед крашением сшивают

в виде чулка, для предотвращения возможности закручивания кромок. Все изделия из ацетатного шелка для стабилизации формы и предотвращения замцпов при укладке мокрой ткани в тележку подвергают предварительной замочке в расправленном состоянии при 85° на мыльном р-ре (в течение 12 сек.) с последующим охлаждением ткани холодной водой до 45°. Весьма существенно, чтобы охлаждение происходило тоже в расправленном состоянии. Смешанные ткани из ацетатного шелка с найлоном подвергают предварительной фиксации в течение 20 мин. при 120° во влажном паре или 20 сек. в сухой атмосфере при 200°. Приводятся типовые режимы отбелки и крашения тканей, а также списки рекомендуемых дисперсных и нафтоловых красителей. О. Голосенко

55589. **Комбинирование различных волокон и их смесей (в производстве тканей). Грейборн** (Combinations of fibres and fibre blends. Greyborn A.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 23, 53—55 (англ.)

Отмечается малая изученность свойств изделий, получаемых из смесей волокон, и указывается на необходимость более тесной связи между прядильщиками и ткачами, с одной стороны, и колористами и отделочниками — с другой, в вопросах выбора рациональной структуры смешанных тканей. С. Светов

55590. **Крашение «под образец» — путь к повышению качества. Шён** (Musterkonformes Färben — ein Beitrag zur Qualitätssteigerung. Schön Wolfgang), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 8, 375—377 (нем.)

Рассмотрены трудности, встречающиеся при точной подгонке цвета окрашиваемой партии к заданному образцу, и даны некоторые рекомендации, облегчающие подобное крашение (предварительная отработка рецепта крашения в лаборатории, составление рецепта из возможно меньшего кол-ва компонент, учет скорости выбирания отдельных красителей, выбор красителей, не изменяющих оттенка при вечернем освещении и др.). Н. Абрамова

55591. **О взаимодействии пурпурогаллина с хлопковой целлюлозой. Садов Ф. И., Калинина К. Г.,** Научн.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, **18**, 56—59

Попытка применения пурпурогаллина в качестве протравы при крашении хлопка основными красителями не дала положительных результатов. Окраски на этой протраве (также в случае обработки ее рвотным камнем) получаются неяркими и не стойкими к действию мыльного р-ра. О. Голосенко

55592. **Суспензионный способ крашения льняных тканей кубовыми красителями. Кларк** (Pigment padding process. Bulk dyeings in the linen trade. Reasons for success or failure. Some features of machinery used. Clarke J. A.), Dyer, 1956, **117**, № 1, 29—32 (англ.)

Суспензионный способ плюсовочного крашения с последующим проявлением окраски на джиггере обеспечивает значительно лучший прокрас льняных тканей (Т), чем обычный джиггерный способ крашения восстановленными кубовыми красителями. Для достижения наилучших результатов существенно: а) Т подвергать полной расшлихтовке и хорошей отварке, б) равномерно и хорошо высушивать отваренную Т, не допуская ее пересушки, в) применять для плюсования высокодисперсные красители при 50—60°, в присутствии диспергирующих добавок, г) иметь очень маленькие объемы корыта плюсовки и эластичные валы большого диаметра, обеспечивающие сильный отжим, д) подвергать оплюсованную Т равномерной сушке, е) проявлять окраску на джиггере в условиях, обеспечивающих быстрое восстановление и закрепление красителя (повышенная т-ра р-ра и повышенные конц-ии щелочи и гидросульфита). Взамен дисперсии невосстановленного красителя можно применять для плюсования суспензию свободного лейкосоединения красителя. Последнюю получают путем нейтр-ции органич. к-той щел. р-ра восстановленного красителя, содержащего необходимые защитные коллоиды. О. Голосенко

55593. **Опыты крашения полиамидных волокон кубовыми красителями по лейкокислотному способу. Диркес** (Versuche zum Färben von Polyamidfasern nach dem Küpensäureverfahren. Dierkes G.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 5, 342—344, 345—346 (нем.)

Лейкокубовые к-ты равномерно окрашивают полиамидное волокно. Регенерация кубового красителя осуществляется окислением окраски. Для окисления наиболее эффективны слабощел. р-ры H_2O_2. Более интенсивно крашение происходит при т-рах $>50°$. При т-рах $\geqslant 80°$ имеется опасность агрегирования красителя и связанного с этим ослабления интенсивности окраски. Выбираемость лейкокубовых к-т полиамидным волокном ограничена и в отдельных случаях предельно насыщ. окраски уступают по интенсивности окраскам, полученным при крашении из щелочно-гидросульфитного куба. Добавка к красильному р-ру соли или к-ты снижает интенсивность окраски. Прочность к мокрым обработкам у окрасок, полученных при крашении лейкокубовыми к-тами или из щелочно-гидросульфитного куба, одинаковая. Прочность к трению в первом случае несколько лучше. Н. Абрамова

55594. **Влияние на прочность ткани длительного хранения. Садов Ф. И.,** Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, **18**, 29—33

Ткани (Т), окрашенные сернистым черным красителем (К) или смесью сернистого коричневого и черного К, при длительном хранении разрушаются в связи с окислением S в H_2SO_4. Однако в условиях упрочнения окраски закрепителем ДЦМ (плюсование ткани р-ром 30 *г/л* ДЦУ + 5 *г/л* $Cu(CH_3COO)_2$ при 70—80°) прочность хлопчато-бумажного трико, окрашенного смесью сернистого коричневого Ж и черного ЧФ после 7-летнего срока хранения снизилась только на 3,9%. Прочность после нагревания по методу Ценкера понизилась с 97,2% для исходного образца до 87,7% для образца после 7-летней лежки; после нагревания по методу НИИЛВ — соответственно с 97,8 до 91,4%. Содержание H_2SO_4 в ткани после 7 лет хранения не возросло, а уменьшилось. Отсюда делается вывод о положительном влиянии ДЦМ на сохранение прочности Т, окрашиваемой сернистым К и подвергаемой длительному хранению. О. Голосенко

55595. **Аппаратное крашение полиэфирных волокон. Швалленштёккер** (Polyesterfasern in der Apparatefärberei. Schwalenstöcker Rolf), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 11, 1332—1333 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вследствие незначительного набухания полиамидных и особенно полиэфирных волокон их крашение затруднено. Обсуждается влияние вида паковки волокна на равномерность получаемой окраски. Крашение полиэфирных волокон проводят двумя методами: при высокой т-ре и в присутствии в-в, вызывающих набухание. Рассмотрены преимущества каждого из методов, а также способы получения равномерной окраски. С. Зеликман

55596. **Окислительный метод крашения полушерстяных тканей. Карпухин П. П., Левченко А. И.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 1, 32—35

При черноанилиновом крашении шерсти (Ш) сперва образуется коричневая окраска, что объясняется связыванием промежуточных продуктов окисления анилина карбоксильными группами волокна. Только после

насыщения всех карбоксильных групп Ш начинается образование черного анилина на волокне. Для получения глубокого черного цвета требуется расходовать до 20—25% анилина от веса волокна. При крашении Ш предварительно пропитанной р-ром NaOH (3,2% от веса волокна) и окислении анилина белильной известью достигается глубокий черный цвет при расходе анилина только в 7,5—10%. Окислительный метод может найти практич. применение при крашении полушерстяных тканей не только черным анилином, но и другими ароматич. аминами и оксисоединениями, дающими цветные окраски. О. Голосенко

55597. К вопросу о структуре крахмальных загусток. Липатова Г., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 12, 1881—1883

С целью выяснения факторов, влияющих на условия распределения красителей между загустителем и волокном (в процессе ситцепечатания), были проведены исследования сорбционной способности отбеленной хлопковой целлюлозы и природного крахмала (К). Было показано, что из 0,5% р-ра конго красного клейстеризованный и высушенный при 40° К (в раздробленном состоянии) поглощает больше красителя, чем целлюлоза. В результате термич. обработки (прогрев до 3 час. при 100 и 120°) сорбционная способность К заметно снижается, тогда как сорбционная способность целлюлозы остается неизменной. Таким образом, в результате сушки и запаривания ткани, набитой красками на крахмальной загустке, активность К должна понижаться и распределение красителя изменяться в пользу хлопчато-бумажного волокна. Вид примененного К и условия проведения сорбционных измерений (т-ра, длительность, наличие электролита) не указаны. О. Голосенко

55598. Проблема красителей в ситцепечатании. Крист (Farbstoff-Probleme im Zeugdruck. Christ Wilhelm), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 12, 1438—1442 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается проблема выбора типа красителей (К) для расцветки тканей и дается обзор классов и видов К, используемых в современной технике ситцепечатания. Отмечается широкое применение двухфазного метода печати кубовыми К (видоизмененный колорезиновый метод) при набивке тканей сетчатыми шаблонами, использование нейтрогенов для комбинации нерастворимых оксиазокрасителей с иными группами К. Применение фталоцианиновых К различного вида (алцианы, фталогены, кубовые, протравные и основные К на базе фталоцианина) и пигментной печати на эмульсионных загустителях, содержащих термореактивные смолы. Приводится краткий обзор методов прямой, резервной и вытравной печати по тканям из синтетич. волокон. К. Маркузе

55599. Способы печатания по тканям из полиэфирных волокон. Кух (Wege zum Bedrucken von Geweben aus Polyesterfasern. Kuch C.), Melliand Textilber. 1956, **37**, № 11, 1333—1338 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для печати по тканям из полиэфирных волокон в первую очередь применяют дисперсные красители (К). Для усиления диффузии К в волокно используют запаривание под давлением, термообработку при высоких т-рах, а также введение в печатную краску в-в, способствующих набуханию волокна. Последний прием имеет ряд неудобств (ухудшение прочности печати к свету и к трению, пожелтение волокна, токсичность продуктов) и поэтому при разработке способов печати по полиэфирным волокнам стремятся избегать применения этих в-в. Удовлетворительную печать дают кубовые К при восстановлении их на волокне в нейтр. или кислой среде или при применении в виде лейкокислот. Фиксация К осуществляется запариванием под давлением или термообработкой при 200° (в присутствии в-в, способствующих набуханию волокон). Пигментные К дают весьма прочную печать, причем некоторые виды их (имперононовые К) применяют без связующих добавок. Н. Абрамова

55600. Эмульсионный способ печати с применением «лупринтоля К». Новая техника набивки кубовых красителей. Похерт (Emulsionsdruck nach dem Luprintol K — Verfahren. Eine neue Drucktechnik für Küpenfarbstoffe. Pooher t Erich), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 2, 177—180 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применение при кубовой печати взамен обычных загустителей эмульсионных загусток, подобных применяемым при пигментной печати, дает ряд серьезных преимуществ. Они содействуют хорошему смачиванию ткани краской, что обеспечивает равномерность печати. Отсутствие в загустке твердых связующих в-в сохраняет мягкость ткани, устраняет необходимость в применении диастатич. продуктов (обычно используемых в процессе промывки ткани для расщепления крахмальных загусток) и предохраняет материал от образования засечек при проходе через сушилку и зрельник. Контуры рисунков сохраняются четкими, устраняются растечки красок. Эмульсионная загустка типа вода в масле готовится с помощью устойчивого к солям эмульгатора — «лупринтоля К», выпущенного фирмой БАСФ (ФРГ). Лупринтоль разогревают до плавления (25—30°) и растворяют в тяжелом бензине (т. кип. в пределах 150—190°). В эту масляную фазу с помощью эмульсионной мешалки медленно вводят все ингредиенты печатной краски, предварительно растворенные в воде. Состав (в *г*) заготовки для краски: 50 лупринтоля, 90 тяжелого бензина, 50 глицерина, 80 ронгалита, 120 поташа, 310 воды. Приводится список кубовых красителей в пасте (выпускаемых различными фирмами ФРГ), пригодных для этого метода печати. О. Голосенко

55601. К вопросу печатания пигментами. Садов Ф. И., Вильдт Е. О., Научн.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 59—65

Предварительное сообщение о результатах опытов по разработке пигментных печатных красок эмульсионного типа. В виде пленкообразующего в-ва применена модифицированная меламиноформальдегидная смола с NH_4CNS в качестве катализатора конденсации. Загусткой служила эмульсия керосина в водн. р-ре желатины. В условиях термич. обработки набитой ткани при 120° в течение 10 мин. достигнуты окраски, устойчивые к кипящему мылу, но непрочные к трению. О. Голосенко

55602. Предотвращение брака при набивке хлопчатобумажных тканей. Топалов, Наков (За предотвратяване на брака при печатането на памучни платове. Топалов К., Наков Л.), Лека промишленост, 1955, № 10, 8—13 (болг.)

Исследованы условия работы зрельников, на основании чего установлены оптимальные параметры паровой среды. Для контроля состояния пара в зрельнике рекомендуется применять видоизмененный прибор Швырева, позволяющий определять относительную влажность и содержание воздуха. Для контроля т-ры могут применяться термопары или манометрич. термометры. Необходимая влажность пара обеспечивается путем последовательного пропускания его через 2 пароувлажнителя. Приводится таблица рекомендуемых скоростей пропуска различных видов тканей через зрельник, в зависимости от вида красителей, примененных в печати. З. Бобырь

55603. Текстильная отделка с физико-химической точки зрения. Элёд (Physikalisch — chemische Gesichtspunkte der Textilveredlung. Elöd E.), Melliand

Textilber., 1956, 37, № 12, 1448—1452 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены отдельные физ.-хим. процессы, протекающие во время различных операций по облагораживанию тканей (сушка, крашение, придание несминаемости). На примере опубликованных автором работ показана важность проводимых теоретич. исследований для объяснения и развития отдельных процессов текстильно-отделочного произ-ва. С. Зеликман

55604. Стойкая огнезащитная пропитка тканей. Ожел, Вежбовская (Trwała impregnacja ognioodporna. Orzeł M., Wierzbowska L.), Przem. włókienniczy, 1955, 9, № 4, Biul. Instytutu włokiennictwa, 13—14 (польск.)

В результате придания хлопчатобумажным тканям и тканям из регенерированной целлюлозы огнезащитных свойств, посредством обработки их фосфатом аммония в присутствии мочевины и мочевиноформальдегидных смол, вес тканей возрастает на 15—20%, а прочность на разрыв уменьшается на 15%. Огнестойкость хорошо сохраняется во времени и противостоит действию воды. Разработана технология пропитки тканей в комбинированной ванне, одновременно придающей как огнезащитные, так и водоотталкивающие свойства. Подобные ткани заменяют тяжелые асбестовые и могут применяться для спецодежды рабочих металлургич., коксового произ-ва и пожарной охраны. И. Рез

55605. Устойчивая отделка хлопчатобумажных тканей с помощью искусственных смол. Сундарараджан (Permanent resin finishes on cotton fabrics. Sundararajan V. K.), Altech, 1955, 5, 24—30 (англ.)

Обсуждается применение различного вида термореактивных искусств. смол для придания хлопчатобумажным тканям свойств несминаемости, безусадочности, стойкого аппретирования, глянцевых, тисненых и прозрачных эффектов. К. Маркузе

55606. Изучение свойств хлопчатобумажных тканей, не требующих глажения после стирки. Вильямс (A study of wash and wear cottons. Williams Charles R.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 15, P472 — P478 (англ.)

Хлопчатобумажные ткани, имеющие спец. отделку, обеспечивающую сохранение их первоначального внешнего вида после стирки и сушки без разглаживания утюгом, называют в США «Wash and Wear» тканями. На основе сопоставления физ. свойств большого числа тканей со способностью их сохранять внешний вид после стирки и сушки установлено, что ни один из показателей свойств тканей не может однозначно характеризовать указанную способность. На гладкость стиранной ткани оказывает наиболее существенное влияние характер переплетения и структуры ткани, качество отделки ее искусств. смолами, характер набивного рисунка и расцветки. Искусств. смолы повышают устойчивость тканей к сминанию как в сухом, так и в мокром состоянии, увеличивая указанный эффект. Наилучших результатов достигают в случае применения диметилолэтиленмочевины, затем следуют смолы из метилированного и неметилированного метилолмеламина. Мочевиноформальдегидные смолы оказывают наименьший эффект. К. Маркузе

55607. Сравнение методов несминаемой отделки хлопка. Кук (Comparison of wrinkle resistant finishes for cotton. Cooke T. F.), Text. Inds., 1956, 120, № 12, 100—102 (англ.)

Произведена всесторонняя сравнительная оценка эффективности различных типов искусств. смол (С) и катализаторов (К), используемых для несминаемой отделки (НО) хлопчатобумажных изделий. Эффективность С изучалась при различных конц-иях продуктов, длительностях и т-рах термич. обработки. Определялись: угол сминания, разрывная прочность и удлинение ткани (Т), изменение цвета в результате термич. обработки, пожелтение и снижение прочности Т при хлорной отбелке. Статистич. анализ опытного материала производился с помощью электронных вычислительных машин. Выявлена эффективность формальдегидных производных: мочевины (I), этиленмочевины (II) меламина (III), модифицированного меламина (IV). К изучались в оптимальных конц-иях (% к весу сухой С): $(NH_4)_2SO_4$—3,5% (V), 2-NH_2-2-метилпропанол-1-гидрохлорид — 7,0% (VI), $MgCl_2$—12,0% (VII). Наилучший эффект НО (при равной конц-ии смолы) показала С II и наинизший I. При оптимальных условиях конденсации, IV может обеспечить близкие результаты с II. Скорость конденсации наибольшая у II и наименьшая у III. При конц-иях С, обеспечивающих одинаковый эффект НО, применение III и I обеспечивает более высокую механич. прочность Т на разрыв, чем IV и II. Различия в величине разрывного удлинения — незначительны. При повторных стирках, в присутствии хлорсодержащих отбеливающих средств, Т, обработанные С из I, быстро теряют прочность, из III и IV— мало и из II не теряют прочности. В условиях ускоренного испытания стойкости к Cl_2 Т, обработанные I, очень сильно теряют механич. прочность, а обработанные остальными типами С показывают незначительную потерю прочности. Пожелтение Т в процессе конденсации при С из II больше, чем при С из остальных продуктов. При повторных стирках, в присутствии хлорных отбеливающих средств, заметно желтеют Т, обработанные III, и очень мало желтеют Т, обработанные IV. Остальные типы С не вызывают пожелтения Т. Из К наихудшие результаты (в большинстве случаев) дает V. С точки зрения изменения окраски Т, действия на нее Cl_2 и достигаемого эффекта НО, катализатор VII обеспечивает лучшие результаты, чем VI, но требует заметно более длительного времени конденсации. Особенно хороший эффект К VII дает со С типа III. Полученные в результате исследования графич. материалы позволяют выбирать наилучшие условия проведения процесса НО в зависимости от назначения Т и предъявляемых требований. К. Маркузе

55608. Получение водоупорных тканей с помощью препарата ДЦМ. Новиков Н. В., Кабанова Е. В., Башкер А. Ф., Клеенкина Л. Г., Текстильн. пром-сть, 1957, № 1, 41—42

При двухванном методе водоупорной пропитки, обработка ткани алюминиевыми квасцами или уксуснокислым алюминием заменяется обработкой ткани препаратом ДЦМ. При этом за счет уксуснокислой меди (присутствующей в препарате ДЦМ), содержащиеся на ткани растворимые натриевые мыла переводятся в нерастворимые медные мыла. Конц-ия мыльного р-ра, наносимого на ткань, должна быть не ниже 6 *г/л* (считая на жирные к-ты) и конц-ия препарата ДЦМ не ниже 50 *г/л*. Т-ру мыльного р-ра поддерживают на уровне 65—70° и препарата ДЦМ на уровне 50—60°. Тот и другой р-р можно наносить на плюсовках сушильных барабанов при отжиме в 100%. Указанный способ внедрен на Глуховском комбинате при обработке плащевых тканей. Обработанные ткани выдерживают шесть стирок без существенного снижения своих водоупорных свойств. Препарат ДЦМ одновременно упрочняет окраску ткани. О. Голосенко

55609. Применение силиконовых пропиток и свойства обработанных текстильных изделий. Эдер (Anwendung von Siliconimprägniermitteln und Eigenschaften der damit behandelten Textilien. Eder H.), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 18, 616—617 (нем.)

Обработка волокон силиконами сообщает им гидрофобные свойства. Катализаторами конденсации служат соли и органич. соединения металлов IV группы перио-

дической системы. В присутствии катализаторов длительность термообработки составляет 5 мин. при 140° или 10 мин. при 120°. Силиконовые пропитки не ухудшают мягкости и эластичности тканей (из натуральных и синтетич. волокон), весьма устойчивы к действию хим. чистки и не уступают другим гидрофобирующим средствам по устойчивости к мокрым обработкам.

Н. Абрамова

55610. Металлизированные подкладочные ткани. Харенслак (Metallisierte Futterstoffe. Harenslak Artur), Melliand Textilber., 1956, 37, № 1, 101—103 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследованы отражение ИК-радиации (при 0,85; 1,3 и 2,9 μ), воздухопроницаемость и теплопроводность продажных образцов различных подкладочных (и одежных) тканей для выяснения роли поверхностной металлизации материала при помощи алюминиевого порошка и пленкообразующих в-в. Величина отражения промерялась по сравнению с поверхностью MgO. Установлено, что отражающая способность окрашенных материалов при нанесении порошка Al не улучшается, а в некоторых случаях — заметно ухудшается. Абс. величина коэф. отражения окрашенных неметаллизированных тканей имеет существенную величину (от 20 до 70%), превышающую в ряде случаев величину отражения металлизированного слоя. При надлежащем выборе красителей и аппрета коэф. отражения тканей может быть существенно увеличен; в то же время отражательная способность порошка Al снижается благодаря наличию связующего. Теплопроводность металлизированных и неметаллизированных образцов практически одинакова. Воздухопроницаемость тканей при металлизации существенно снижается. В целом нанесение металлич. порошка не улучшает свойств подкладочных материалов.

Л. Беленький

55611. Применение искусственных смол, натурального и искусственного каучука при изготовлении нетканых тканей. Иёрдер (Die Verwendung von Kunstharzen, natürlichem und synthetischem Kautschuk zur Herstellung von Vliesstoffen. Jörder H.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 10, 369—371 (нем.)

Для изготовления нетканых тканей (НТ) применяют различные виды волокон: растительные, животные, синтетич. и минер. Процесс изготовления НТ состоит из двух стадий: вначале получают холст из волокон, обработанных на чесальной машине, затем волокна в холсте закрепляют посредством связывающих в-в. При наложении холстов в несколько слоев получают ткань желаемой толщины. Закрепление волокон в холсте производится: 1) путем пропуска холста под давлением через горячие валы, причем термопластичные волокна (ацетилцеллюлоза, поливинилхлорид и др.) в местах перекрещивания склеиваются; 2) путем легкого смачивания холста, содержащего термопластич. и нетермопластич. волокна, р-рами, вызывающими набухание, и последующего склеивания волокон посредством сушки; 3) при помощи пульверизации холста р-рами термопластич. смол и последующего пропуска холста через горячие валы под давлением; 4) путем пропитки холста водн. дисперсиями каучука или смол и последующей сушки. Указываются трудности, встречающиеся в процессе произ-ва НТ, и методы их преодоления. НТ применяются для изготовления скатертей, салфеток, полотенец; их используют также в качестве фильтрующих материалов, в качестве бортовки для костюмов и т. п.

Н. Цветков

55612. Количественное определение смол на тканях, обработанных мочевиноформальдегидными смолами. Танкард (The determination of resin content of fabrics treated with urea-formaldehyde resins. Tankard J.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 12, 1031—1034 (англ.)

На примере двух коммерч. образцов окрашенных вискозных тканей с несминаемой отделкой проверены на воспроизводимость и точность даваемых результатов следующие известные методы определения содержания искусств. смол на текстильных изделиях: А. обработка 0,1 н. HCl при 60° в течение 1 часа, Б. две последовательные обработки 0,2 н. HCl при 65° (по 15 мин.), В. кипячение в 1% р-ре виннокаменной к-ты в течение 20 мин., Г. обработка забуференным р-ром уксусной к-ты (pH 4,6) в течение 1 часа при 95—97°, Д. определение азота по методу Кьелдаля. Установлено, что все методы, основанные на обработке к-тами (А, Б, В), дают хорошо воспроизводимые результаты и обеспечивают полное удаление смолы с волокна. Остаточное кол-во формальдегида не превышало 0,05% и азота 0,1%. При методе Г формальдегид удаляется не полностью. Метод Д не обеспечивает удовлетворительных результатов, так как содержание азота в смолах варьирует и кроме того азот содержится также в красителях, применяемых для окраски ткани. Содержание смолы вычисляют в процентах к весу сухого освобожденного от смолы образца. Опытами установлено, что определение влажности возможно и целесообразно производить на контрольном исходном образце, так как потеря формалина при сушке в вакууме над P_2O_5 при 105—110° не имеет места.

О. Голосенко

55613. Быстрый капельный метод качественного определения природы аминопластов на текстильных изделиях. Ло, Солсбери, Андрю (A rapid spot test for the identification of aminoplasts on textiles. Loo William J. van, Jr, Salsbury Jason M., Andrew Lyle F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 13, 397, 398, P421 (англ.)

Описан метод определения природы аминопластов на текстильных тканях, основанный на различной скорости кислотного гидролиза смол и на способности фенилгидразона формальдегида (продукта взаимодействия отщепляемого в процессе гидролиза CH_2O с фенилгидразином) давать с солями Fe^{3+} окрашенные комплексные соединения. На испытуемую ткань наносят каплю 1%-ного р-ра фенилгидразина в 40%-ной H_2SO_4 и через 30 сек. отмечают изменение окраски. Удалив избыток влаги, на то же место наносят каплю 10%-ного водн. р-ра $FeCl_3$ и сейчас же наблюдают за происшедшим изменением окраски и ее дальнейшим изменением в течение следующих 30 сек. По изменению цвета ткани после нанесения капель первого и второго р-ра, а также по скорости р-ции, пользуясь составленной таблицей, определяют природу аминопласта. Метод позволяет различать формальдегидные производные продуктов конденсации меламина, мочевины, метилированной и этилированной мочевины, а также некоторые комбинации этих продуктов.

К. Маркузе

55614 П. Метод беления текстильных материалов (Procédé de blanchiment de matières textiles) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1111519, 1.03.56

Для проведения хлоритной отбелки текстильных материалов последние пропитывают нейтр. водн. р-ром $NaClO_2$ с добавкой дибутилнафталинсульфокислого Na (в качестве смачивателя), отжимают и высушивают перегретым паром с т-рой 110—140° или подвергают нагреву до т-ры выше 100° путем запаривания при 0,5—2,7 *ати*. Кол-во наносимого на материал хлорита в большинстве случаев может быть ограничено 1% к сухому весу материала. Этот метод, пригодный для отбелки природных, искусств. и синтетич. волокон (полиакрилонитриловых), имеет то преимущество, что не требует применения обычных активаторов (к-т, NaClO, H_2O_2 и др.), которые содействуют преждевременному разло-

жению $NaClO_2$, выделению вредной ClO_2 и усиливают коррозию металлич. аппаратуры. Кроме того, в этих условиях обработки одновременно происходит частичная стабилизация синтетич. волокон. Пример. 100 г штапельного полиакрилонитролового волокна пропитывают 4%-ным р-ром $NaClO_2$, отжимают до 25%-ного влагосодержания и подвергают в вакуум-автоклаве 6-минутной обработке перегретым паром под давл. 1,8 кг/см². В результате обработки достигается хорошая отбелка волокна. К. Маркузе

55615 П. Способ отбелки текстильных изделий. Штейц, Герхардт, Колен (Verfahren zum Bleichen von Textilien. Steitz Wilhelm, Gerhardt Ernst, Kohlen Karl-Heinz) [Val. Mehler Segeltuchweberei A.-G.]. Пат. ФРГ 941665, 19.04.56

Непрерывную отбелку (О) текстильных тканей (Т) в расправленном состоянии осуществляют путем пропитки Т хлоритным р-ром с последующим пропуском Т через запарную камеру, содержащую пары летучей к-ты. Метод требует непродолжительного запаривания Т, порядка 1—2 мин. Вследствие отсутствия к-ты в пропиточной ванне подогрев последней (с целью обеспечения хорошей пропитки Т) не вызывает выделения газообразных окислов хлора и разложения белящего агента. Преимущества способа: легко регулируется и контролируется процесс О, полнее используется активность $NaClO_2$, устранена вредность процесса для обслуживающего персонала, возможна О суровья, без предварительной щел. отварки Т. О. Голосенко

55616 П. Замасливатель для текстильных волокон (Textile fibre greasing or oiling agent) [Boehme Fettchemie Ges.]. Англ. пат. 732372, 22.06.55

Для умягчения текстильных волокон предлагается применение водорастворимого препарата, не содержащего жиров и (или) минер. масел. В состав препарата входят в качестве компонентов: а) в-ва, склеивающие волокна, б) вязкие или придающие вязкость соединения, служащие для смазывания волокон и в) в-ва, повышающие гигроскопичность материала. Компонентами могут быть: а) сахара или их простые или сложные эфиры, крахмальная патока, декстрин, сульфитный щелок или полипептид; б) полигликоль, полиоксидные воска или их производные, продукт присоединения алкиленоксида, алкилсульфат, алкилсульфонат или алкилбензолсульфонат; в) глицерин, гликоль или другой многоатомный спирт или продукт его частичной этерификации, лактат, $CaCl_2$ или $MgCl_2$. Н. Абрамова

55617 П. Способ стабилизации изделий из линейных высокополимеров. Людевиг (Verfahren zum Formfestmachen von Gebilden aus linearen hochpolymeren Verbindungen. Ludewig Hermann). Пат. ГДР 11492, 14.04.56

Высокая т-ра, применяемая для стабилизации изделий из синтетич. линейных высокополимеров (полиамидов, полиэфиров, полиуретанов), вызывает повреждение волокна. Использование различных в-в, содействующих набуханию высокополимеров в процессе их стабилизации, ведет к склеиванию волокон и повышению жесткости изделий. Эти затруднения полностью устраняются, если стабилизацию изделий производят в атмосфере углекислого газа при т-рах на 10—100° более низких, чем т-ра плавления высокополимера. При надобности в состав атмосферы могут быть введены ничтожные кол-ва водяного пара или других продуктов, вызывающих набухание волокна. Фиксацию ткани рекомендуется осуществлять под натяжением. О. Голосенко

55618 П. Способ и оборудование для фиксации изделий из полиамидных волокон с помощью ИК-облучения (Procédé et appareil pour améliorer des fils de polymères synthétiques supérieurs, en particulier de polyamides) [VEB Textilveredlungswerke Reichenbach I. V.]. Франц. пат. 1111152, 23.02.56

Описывается игольчатая рама для фиксации тканей из полиамидных волокон и конденсации наносимых смол при помощи ИК-лучей. Лампы ИК-излучения распределены в нескольких группах в нижней части рамы и создают сперва т-ру, достаточную для сушки и подогрева изделий, а в последующих секциях — т-ру, необходимую для фиксации. Над полотном ткани натянута алюминиевая сетка, отражающая тепловые лучи, но легко пропускающая выделяемые тканью газы. Управляемые термоэлементами автоматич. регулирующие устройства, за счет изменения угла наклона отражателей ИК-излучения, позволяют поддерживать т-ру на поверхности ткани в пределах ±1,5, что особенно важно для изделий из перлона, которые в отличие от изделий из найлона, не выдерживают колебаний т-р $>\pm2°$. Приведены схемы и подробное описание всей установки для нагрева ткани ИК-лучами. А. Пакшвер

55619 П. Крашение текстильных изделий из акрилонитрильных волокон по купроионному методу. Глейз, Спек (Process of dyeing acrylonitrile textile by cuprous ion technique. Glaze Francis W., Jr, Speck Stanley B.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2729533, 3.01.56

При крашении акрилонитрильных волокон кислотными красителями в присутствии ионов закиси меди имеются затруднения в получении темных окрасок, в особенности на волокнах, подвергнутых сильной вытяжке. Эти затруднения полностью устраняются и при этом (как в обычных условиях крашения, так и при крашении под давлением) достигаются значительно более глубокие и насыщ. оттенки, если в состав красильной ванны вводят водорастворимые соли ванадиевой, молибденовой или вольфрамовой к-ты в кол-ве 0,2—0,3% от веса окрашиваемого волокна. Наилучшие результаты дает применение аммониевых солей этих к-т. В составе ванны, помимо указанных солей, должны содержаться кислотные красители, медный купорос, восстановитель и смачивающий продукт (не обязателен). В качестве восстановителей пригодны: глиоксаль, фруктоза, сахароза. Из смачивающих продуктов предпочтение дается неионогенным продуктам типа полиоксиэтиленовых эфиров жирных спиртов. pH красильной ванны желательно поддерживать в пределах 4,5—3. Пример: Образец ткани из полиакрилового штапельного волокна с вытяжкой в размере 400% окрашивают в течение 2 час., при т-ре кипения и при модуле 1 : 50, в ванне, содержащей 0,2% молибденовокислого аммония, 10% сахарозы, 4% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 2% красного кислотного красителя (K. J. 176) и 0,5% смачивающего продукта (полиоксиэтиленовый эфир жирного спирта). В результате крашения получают ярко-красную окраску, тогда как в отсутствие молибденовокислого аммония имеет место только слабое накрашивание образца в розовый цвет. О. Голосенко

55620 П. Крашение азотсодержащих волокон (Dyeing nitrogenous fibres) [Ciba Akt.-Ges.] Австрал. пат. 201183, 12.04.56

Азотсодержащие волокна окрашиваются в слабощел. или слабокислой среде металлосодержащими моноазокрасителями. В составе этих красителей 1 атом кобальта или хрома комплексно связан с 2 молекулами различных моноазокрасителей, один из которых не содержит, а второй содержит одну сульфогруппу. Оба моноазокрасителя не должны иметь карбоксильных групп. О. Голосенко

55621 П. Способ крашения и набивки полиакрилонитрильных волокон. Вегман, Ринер (Verfahren zum Färben und Bedrucken von Fasern aus Polyacrylnitril. Wegmann Jacques, Rhyner Paul). Пат. ФРГ 937944, 19.01.56

Указанную обработку производят трифенилметановыми красителями, не содержащими сульфогрупп и имеющими в *п*-положении к центральному атому углерода не менее 1 и не более 2 групп NH_2. Красители применяют в виде окрашенных солей или бесцветных карбинолов. В последнем случае для проявления окраски волокна обрабатывают до и или после крашения к-той. Крашение производят из водн. р-ров при 40—70°; в течение 30 мин. ванну доводят до кипения и красят при этой т-ре еще 1 час. Хорошие результаты получают при крашении под давлением (при т-ре до 130°).
Н. Абрамова

55622 П. Способ крашения и набивки волокон, нитей, лент или тканей из природных или искусственных текстильных материалов. Бёнер (Verfahren zum Färben und Bedrucken von Fäden, Fasern, Bändern oder Geweben aus natürlichen oder künstlichen textilen Rohstoffen. Böhner Georg) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941969, 26.04.56

Способ предусматривает крашение и набивку текстильных изделий нерастворимыми кубовыми красителями (К) по суспензионному методу без необходимости последующего перевода К в восстановленное состояние. Найдено, что частицы К размером менее 10 *мμ* обладают способностью проникать внутрь волокна и необратимо фиксироваться в нем в процессе последующей сушки без содействия каких-либо закрепляющих в-в. Метод пригоден для крашения и набивки почти всех видов текстильных волокон (шерсть, хлопок, шелк, волокна из регенерированной целлюлозы, ацетатный шелк, волокна из полиамидов, полиуретанов, поливинилхлорида, полиакрилонитрила). Пример: 5 *г* заготовки из N,N′-дигидро-1,2,2′,1′-антрахинонаазина (получаемой переводом 10 *г* К в состояние куба, осаждением муравьиной к-той лейкокислоты К, отсасыванием осадка, замешиванием его с 15 *г* декстрина и последующей сушкой) суспензируют в 100 *мл* воды. В этой суспензии обрабатывают при комнатной т-ре 5 *г* вискозного шелка, прополаскивают, сушат, мылуют при 100° и вторично сушат. Получают прочное голубое крашение. Добавка глауберовой соли и повышение т-ры обработки содействуют ускорению процесса крашения и достижению лучшего прокраса волокна. Крашение тканей целесообразно осуществлять по методу плюсования. Для получения золотистооранжевой окраски применяют пирантрон.
О. Голосенко

55623 П. Способ получения прочных окрасок на изделиях из ароматических полиэфиров и в частности из полиэтилентерефталатов. Краккер, Лёвенфельд, Рибка (Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Gebilden aus aromatischen Polyestern, insbesondere Polyäthylenterephthalaten. Kracker Herbert, Löwenfeld Rudolf, Ribka Joachim) Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 950003, 4.10.56

Для получения прочных и очень устойчивых к свету желтых и оранжевых окрасок на полиэфирных волокнах применяют суспензии азокрасителей следующего строения: $C_6H_4RN = NC_6H_3R'R''$, где R — H, галоид, алкильная, алкокси- или нитрогруппа; R′— H, галоид, алкильная или алкоксигруппа; R″— алкоксигруппа в пара-положении к азосвязи. Алкильные группы — низкомолекулярные, с кол-вом углеродных атомов $\leqslant 5$. Красители получают обычным способом, напр., алкилированием соответствующих оксиазокрасителей или сочетанием диазотированного *п*-нитроанилина с 1,3-диалкоксибензолом или 1-алкил-3-алкоксибензолом. Пример. 1 *г* 4-метокси-1,1′-азобензол растворяют в денатурированном спирте и вливают при перемешивании в 1 *л* умягченной воды, нагретой до 70° и содержащей 5 *г* ализаринового масла. В полученной суспензии при 95—100° окрашивают (в течение 90 мин.) 330 *г* полиэфирного шелка, после чего материал обрабатывают 5 мин. при 70° в моющем р-ре (содержащем 1 *г/л* продукта конденсации высокомолекулярного алкилфенола с 10 молекулами окиси этилена и 3 *г/л* Na_2CO_3), промывают и сушат. Получают яркую желтую окраску хорошей прочности.
О. Голосенко

55624 П. Способ крашения полиэфирных волокон. Герке (Verfahren zum Färben von Polyesterfasern. Gehrke Günter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946974, 9.08.56

Оксиантрахиноны (не в виде комплексных соединений с металлами, а как таковые) способны окрашивать полиэфирные волокна по тем же методам, которые используются при крашении дисперсными (ацетатными) красителями. При этом достигаются окраски очень хорошей светопрочности и отличной прочности к стирке. 1-окси-, а также 1,2-, 1,5- и 1,8-диоксиантрахиноны дают желтые, а 1,4-диокси-, 1,2,4-триокси и 1,4,5-триоксиантрахиноны оранжевые окраски. Более высоко гидроксилированные оксиантрахиноны дают оранжевые, коричневые и красные окраски. Для обеспечения высокой степени дисперсности целесообразно оксиантрахиноны переосадить из серной к-ты и затереть с диспергатором. Пример. 1 *кг* полиэфирного волокна красят в 40 *л* воды, содержащих суспензию 10 *г* 1,4-диоксиантрахинона. Крашение начинают при 50°. Затем т-ру медленно доводят до 100° и красят при этой т-ре 1,5 часа. Получают оранжевую окраску с хорошими показателями прочности. При надобности крашение можно вести в присутствии в-в, способствующих набуханию волокна, напр., в присутствии 100—400 *г* бензойной к-ты.
О. Голосенко

55625 П. Способ прочного крашения эфиров целлюлозы. Хейна, Карл, Вагнер (Verfahren zur Herstellung echter Färbungen auf Celluloseestern. Heyna Johannes, Carl Alfred, Wagner Hans-Dieter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 946975, 9.08.56

Найдено, что для получения очень прочных окрасок на волокнах из эфиров целлюлозы могут быть применены красители (К), содержащие в молекуле одну или несколько групп (Г) — SO_2— CH_2= CH_2 или —SO_2—CH_2— CH_2— X (X-Cl или — OSO_3H). Эти К могут принадлежать к азо-нитро-, или антрахиноновому ряду, но должны иметь такое строение, которое характерно для дисперсных К, используемых в крашении ацетатного шелка. В частности эти К не должны содержать в ядре OH-групп, расположенных в орто-положении к азосвязи, а также остатков сульфо- или карбоновых к-т. Более интересными являются такие К, в которых винилсульфоновая Г образуется в процессе крашения (из β-хлорэтилсульфоновой или этерифицированной серной к-тою β-оксиэтилсульфоновой Г) под влиянием щелочности мыльного р-ра. Поскольку соли сернокислых эфиров β-оксисульфоновых производных легко растворяются в воде, то отпадает необходимость в диспергировании К. Приводится много схем получения этого вида К и примеры их использования в крашении ацетатного шелка.
О. Голосенко

55626 П. Способ крашения регенерированной целлюлозы. Гере (Verfahren zum Färben von regenerierter Cellulose. Gehre Kurt) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 940342, 15.03.56

Способ крашения регенерированной целлюлозы в форме волокна, чесаной ленты или ровницы продуктами для холодного крашения, при котором, во избежание сильного набухания волокна, нафтолирование проводят при возможно более низкой щелочности ванны, заменяя свободную едкую щелочь, служащую для стабилизации

ванны, легко гидролизирующимися солями щел. металлов (напр., кальцинированной содой, тринатрий — фосфатом). Н. Абрамова

55627. П. Способ получения нерастворимых азокрасителей на полиамидных волокнах или их смесях с другими волокнами. Лёвенфельд, Зейденфаден, Лёэ (Verfahren zur Erzeugung unlöslicher Azofarbstoffe auf Polyamidfasern oder deren Gemischen mit anderen Fasern. Löwenfeld Rudolf, Seidenfaden Marie-Luise, Löhe Konrad) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 944544, 21.06.56

Для получения нерастворимых азокрасителей на полиамидном волокне (ПВ) или на смесях ПВ с другими волокнами, текстильные изделия красят или набивают щел. р-ром или суспензией азокомпонентов совместно с диазоаминосоединением, получаемым взаимодействием оксидиалкиламина общей ф-лы $R_1 - NH - R_2$, где R_1 и R_2— алкильные остатки, из которых по крайней мере один содержит группу OH (напр. диэтаноламин или метилэтаноламин) с диазотированным первичным ароматич. амином. Последний не должен содержать нитро-, трифторметильных, циано-, фенилсульфонильных, сульфо- и карбоксильных групп или двух галоидных атомов, но может иметь в качестве заместителей алкильные, арильные, алкокси-, фенокси-, амино-, фенилазо- или ациламиногруппы. Азокраситель проявляют путем обработки окрашенных ПВ в кислой ванне. Набитые изделия перед проявлением запаривают в нейтр. зрельнике. Н. Абрамова

55628 П. Способ получения на ацетилцеллюлозе и волокнах из линейных полиамидов и полиуретанов окрасок, устойчивых к повторному крашению (Process for producing on acetyl cellulose and linear polyamide and polyurethane fibres dyeings fast to cross-dyeing) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm. Meister, Lucius, & Brüning]. Англ. пат. 727443, 30.03.55

Ранее запатентованный способ получения нерастворимых азокрасителей на ацетилцеллюлозном, полиамидном и полиуретановом волокнах изменен таким образом, что в качестве диазотируемого амина используется соединение $H_2NC_6H_4SO_2N(R)_2$, в котором бензольное ядро может быть дополнительно замещено алкильными, алкокси- и арилоксигруппами или галоидами и в котором R представляет собой арилокси-, арильный или гидроароматич. радикал, либо группа $-N(R)_2$ представляет собой пиперидиновый радикал. Пример: ацетилцеллюлозное волокно обрабатывают при 75° водн. р-ром, содержащим пиперидид 1-амино-2,5-диметокси-4-бензолсульфокислоты, Na-соль 1-(2′,3′-гидроксинафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола, диэтаноламин, NaCl, NH_3 и продукт конденсации хлорангидрида олеиновой к-ты с продуктами разрушения альбумина. Диазотирование амина производят р-ром $NaNO_2$. Окраску проявляют в горячем аммиачном р-ре олеилметилтаурина и CH_3COONa. Н. Абрамова

55629 П. Способ получения окислительных красителей на различных волокнистых материалах. Ланц, Кремер (Verfahren zur Erzeugung von Oxydationsfarbstoffen auf Fasermaterial aller Art. Lantz Robert Lazare, Kremer Gilbert Henri Victor) [Co. Francaise des Matières Colorantes]. Пат. ФРГ 948148, 30.08.56

При получении на текстильных изделиях окислительного черного из Na-соли сульфаминовой к-ты n-NH_2-дифениламина (I) применяют в качестве окислителя вместо $NaClO_3$ хлораты металлов II группы периодической системы элементов, с атомным весом ниже 125. Это содействует сохранению всех компонентов печатной краски или плюсовочного р-ра в хорошо растворенном состоянии. В присутствии же $NaClO_3$ мало растворимая в воде соль I часто выкристаллизовывается из состава красок даже при обычной т-ре. Пример. Ткань из хлопка или вискозного шелка набивают печатной краской следующего состава: соли I 72 *г*, кристаллич. $Ca(ClO_3)_2$ 41 *г*, NH_4Cl 30 *г*, 1%-ного р-ра ванадата NH_4 20 *г*, 20%-ного NH_4OH 20 *г*, крахмально-трагантной загустки и воды 817 *г*. Набитую ткань запаривают 10 мин. в нейтр. паровой атмосфере, промывают и обрабатывают в содово-мыльном р-ре при 100°. Водн. р-р краски указанного состава не кристаллизуется даже при т-ре 1°, тогда как при замене $Ca(ClO_3)_2$ на эквивалентное кол-во $NaClO_3$ кристаллизация наступает уже при 23°. О. Голосенко

55630 П. Способ крашения текстильных материалов (Procédé de teinture de matières textiles) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1110287, 10.02.56

Способ, улучшающий качество крашения, заключается в плюсовании тканей (Т) р-рами или дисперсиями красителей (К) в присутствии мочевины (М) при умеренной т-ре. После плюсования Т высушивают (80°) и подвергают нагреву до т-ры, промежуточной между т-рой плавления М и 160°. Кол-во наносимой М должно составлять от 40 до 55% от веса сухой Т. Прогретую Т промывают для удаления М и сушат. Метод имеет значение для крашения такими К, которые растворимы в расплавленной М. К таковым относятся прямые К, дисперсные К (для ацетатного шелка), индигозоли, кислотные К, металлсодержащие К. По этому способу можно красить все текстильные волокна, выдерживающие нагревание до т-ры между 130 и 160°, а именно: хлопок, шерсть, искусств. шелк, полиамидные, полиэфирные и некоторые другие волокна. Нагревание оплюсованной Т целесообразно проводить на аппаратуре, предназначенной для конденсации мочевиноформальдегидных смол. Пример. Смешанную Т, состоящую из вискозных (67%) и протеиновых волокон (33%), плюсуют при обычной т-ре и 110%-ном отжиме р-ром, содержащим 4 *г* дюразол желтого GS, 4 *г* дюразол синего 2GNS и 400 *г* мочевины в 1 *л* р-ра. Т сушат горячим воздухом при 80° и прогревают 10 мин. при 140°. После этого следует промывка и сушка Т. О. Голосенко

55631 П. Способ крашения текстиля, изготовленного из акрилонитрилсодержащих полимеров. Скуновер, Перс, Филд (Process for dyeing textiles made from acrylonitrile-containing polymers. Schoonover Archie G., Purse John H., Feild Theophilus A., Jr) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канадск. пат. 519547, 13.12.55

Текстильные изделия из полиакрилонитрильного волокна (или из сополимера акрилонитрила с полимеризующимся в-вом, содержащим одну олефиновую двойную связь), обрабатывают в водн. ванне, имеющей pH от 2 до 7 и содержащей водорастворимый краситель (прямой, кислотный или водорастворимый ацетатный). К указанной ванне медленно добавляют необходимое кол-во в-ва, являющегося донором иона Cu^+, после чего ванну нагревают до т-ры не менее 80° и красят при этой т-ре в течение $\geqslant$15 мин. Н. Абрамова

55632 П. Способ крашения материалов неорганическими соединениями металлов (Processes of dyeing materials with inorganic metallic compounds) [Crosland & Pickstone, Ltd]. Англ. пат. 730601, 25.05.55

Ткань или пряжу из хлопка или регенерированной целлюлозы пропитывают водн. р-ром соли 2- или 3-валентного железа и затем (предпочтительно после сушки) обрабатывают р-ром щелочи, чтобы осадить на волокне $Fe(OH)_3$. В случае применения соли Fe^{2+} требуется добавка окислителя. Повторяя указанные операции, получают более красноватую и более глубокую окраску. В качестве щел. р-ра применяют NaOH в конц-ии, принятой для мерсеризационных целей. Н. Абрамова

55633 П. Способ получения черного цвета в набивке. Зейденфаден (Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Drucken. Seidenfaden Marie-Louise) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 946976, 9.08.56

Для получения в набивке глубоких черных тонов по окислительному способу на текстильный материал наносят антидиазосульфонаты или гидразинсульфокислоты из 4-аминодифениламинов (которые помимо аминогруппы могут содержать и другие заместители, не придающие растворимости продукту) совместно с 1,3,5-триоксибензолом и другими требуемыми для проявления окраски компонентами, после чего набитый материал подвергают процессу запаривания. Запаривание может осуществляться как в нейтр., так и щел. атмосфере, что позволяет комбинировать окислительный черный с любыми иными классами красителей. Пример: 15 *г* 1,3,5-триоксибензола и 45 *г* технич. 4'-метоксидифениламин-4-антидиазосульфоната натрия (с содержанием 57% чистого 4-амино-4'-метоксидифениламина) растворяют в 200 *г* воды при 40° и добавляют 100 *г* водн. р-ра NH_4CNS (1 : 1), 50 *г* водн. р-ра $NaClO_3$ (1 : 2), 500 *г* нейтр. крахмально-трагантной загустки и доводят водой до 1 *кг*. Р-р роданистого аммония может быть заменен 25%-ной уксусной или 42%-ной молочной к-той. Полученной краской набивают хлопчатобумажную ткань, запаривают 8—10 мин. при 100°, промывают и мылуют на кипу. Взамен 4'-метоксидифениламин-4-антидиазосульфоната Na может быть применен 4'-метоксидифениламин-4-гидразинсульфокислый Na, дифениламин-4-антидиазосульфонат Na или 3-метоксидифениламин-4-антидиазосульфонат Na. При проведении запаривания в кислых парах необходимость введения в состав печатной краски NH_4CNS или р-ра органич. к-ты отпадает. О. Голосенко

55634 П. Получение пигментной печати и покрытий на волокнистых материалах. Кремер, Хёльшер (Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Überzügen auf Fasermaterial. Craemer Karl, Hölscher Friedrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 937343, 5.01.56 Доп. к пат. ФРГ 908009 (см. РЖХим, 1956, 17313).

Для получения пигментной печати и пигментных покрытий на материалах из волокон различной природы применяют связующие в-ва, состоящие из водн. р-ров или дисперсий полимеризатов, имеющих реакционноспособные водородные атомы, и продуктов неполной конденсации смол. К этим связующим в-вам добавляют полифункциональные соединения, которые в результате нагревания сеткообразуют с полимеризатами и вызывают твердение предконденсатов. При надобности вводят также и кислые катализаторы. Из полифункциональных соединений наиболее пригодны хлоругольный диэфир 1,4-бутандиола, дисульфохлориды алифатич. углеводородов, дихлорпроизводные фталевой или терефталевой к-ты. В результате конденсации этих соединений со связующими в-вами выделяется HCl, который содействует твердению предконденсатов. Избыток HCl может быть связан CH_3COONa. В состав связующего могут быть также введены трагант, крахмал, камеди, альгинаты, метиловый эфир целлюлозы, эмульсии восков или смол, гидрофобирующие, умягчающие добавки, окрашенные пигменты, наполнители и др. Пример: 57 *г* 35%-ной водн. пасты высокохлорированного фталоцианина Cu и 10 *г* водн. NH_3 (25%) смешивают с 300 *г* трагантной загустки (8%). Затем туда же вмешивают 300 *г* водн. 40%-ной дисперсии смешанного полимеризата (из 56 *г* бутилового эфира акриловой к-ты, 40 *г* винилхлорида и 4 *г* акриловой к-ты) и 100 *г* водн. 50%-ного р-ра тетраметилолацетилендимочевины. Добавляют 30 *г* хлоругольного диэфира 1,4-бутандиола, 5 *г* CH_3COONa, 10 *г* водн. 50%-ного р-ра NH_4NO_3 и 188 *г* воды. Полученной пастой набивают хлопчатобумажную ткань, сушат при 70—80° и нагревают при 110—130° в течение нескольких минут. Получают набивной узор с очень хорошими показателями прочности к трению и стирке. При добавлении к 1 *л* пасты 5 *л* воды получают р-р, пригодный для крашения ткани по методу плюсования. Закрепление пигмента на ткани достигается аналогичным методом. К. Маркузе

55635 П. Способ понижения маркости волокнистых материалов, набитых пигментными красителями. Лотон, Вудрафф (Verfahren zum Vermindern des Abfärbens von mit Pigmentfarbstoffen bedrucktem faserigem flächigem Material. Lawton Elliott John, Woodruff Charles), [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 950061, 4.10.56

Прочность к трению пигментной печати повышают тем, что в состав печатной краски, содержащей водн. или масляную эмульсию р-ра алкидных смол, добавляют от 10 до 40% связующих в-в, способных к электронной активизации, после чего набитый материал подвергают электронному облучению большой мощности. Для обеспечения надлежащего эффекта доза облучения должна быть $\geqslant 1 \times 10^6$ рентген. В качестве активируемых электронами связующих в-в указываются: смесь ненасыщ. алкидной смолы со стиролом, полиалкилакрилат, продукт сополимеризации бутадиена и стирола, полиакрилонитрил, *н*-бутилакрилат. Приводится схема прибора для электронного облучения. К. Маркузе

55636 П. Обработка текстильных тканей. Россин, Пауэрс (Treatment of textile fabrics. Rossin Elmer H., Powers Donald H.) [Monsanto Chemical Co.]. Канадск. пат. 518798, 22.11.55

Способ печати или крашения текстильных тканей, заключающийся в том, что указанные материалы обрабатывают водн. суспензией, содержащей пигмент и водорастворимую аммонийную или амино-соль сополимера, получаемого взаимодействием эквимолекулярных кол-в стирена (или замещ. стирена) с ангидридом или частично этерифицированным ангидридом малеиновой к-ты. Содержание на ткани указанной соли 1—15%, пигмента 0,5—8% от веса волокна. После обработки материал сушат при т-ре 90—160°. В состав суспензии может быть также введен CH_2O, продукт, отщепляющий CH_2O или смола мочевиноформальдегидного или меламиноформальдегидного типа. Н. Абрамова

55637 П. Способ изготовления тканей с выжженным рисунком. Фровейн (Procédé de fabrication d'un tissu à «dessins brûlés». Frowein Kurt). Франц. пат. 1108218, 10.01.56

Смешанные ткани с ажурным рисунком, получаемым по методу «выжигания», обычно несколько грубы и кроме того обладают тем существенным недостатком, что частично выжженные нити из-за плохого их закрепления в ткани постепенно высыпаются и вымываются в процессе стирок. Для устранения этих недостатков ткани, подлежащие выжиганию, изготовляют из смешанных крученых нитей. Такие смешанные нити получают путем сдваивания тонкой нити из синтетич. волокна, отличающейся высокой механич. прочностью, хим. устойчивостью и имеющей крутку свыше 1000 оборотов на 1 *м*, с нитью из вискозного шелка, имеющей в два раза более высокую крутку того же направления. После этого сдвоенной нити дают почти такую же крутку, которую имела нить из синтетич. волокна, но в обратную сторону. Такие нити применяются в утке или основе или в обеих системах ткани. Для получения прозрачного рисунка ткань набивают конц. р-ром $AlCl_3$ или дибутилнафталинсульфокислоты, подвергают термич. обработке для карбонизации вискозы, после чего остатки разрушенных нитей удаляют промывкой и обработкой на щеточной машине. До или

после процесса выжигания ткань может быть окрашена, причем в связи с различной природой волокон возможно получение 2-цветной окраски ткани однованным способом. О. Голосенко

55638 П. Невоспламеняющиеся крашеные или набивные текстильные изделия и способ их изготовления. Квель (Produits textiles ininflammables teints ou imprimés et leur procédé de fabrication. Quehl Kurt). Франц. пат. 1109436, 27.01.56

Метод характеризуется тем, что стойкие огнезащитные продукты, состоящие из окислов металлов и фиксирующих агентов, наносят на ткани (Т) до процесса их крашения, после чего Т сушат и подвергают крашению или набивке и другим обычным процессам технологич. обработки. В качестве огнезащитных в-в применяют Sb_2O_3, SnO или TiO_2 с добавкой небольшого кол-ва (4—6%) хлорированной поливинилхлоридной смолы для закрепления этих окислов на Т. В состав пропиточного р-ра могут быть введены также гидрофобные добавки (жирные к-ты, мыла, эмульсии восков или парафина). Последующая обработка Т в р-рах $Al(CH_3COO)_3$, $Al(HCOO)_3$ или спец. гидрофобирующих в-в придает ей, наряду с огнезащитным эффектом, хорошие водоотталкивающие свойства. Крашение пропитанной Т обычно производят в светлые оттенки светопрочными прямыми, кубовыми и нафтоловыми красителями. При крашении в темные цвета необходимо обеспечить тщательное наблюдение за равномерным распределением пропитывающих в-в по поверхности Т. Пример. Легкую хлопчато-бумажную ткань плюсуют р-ром, содержащим эмульсию из 4—6% хлорированного поливинилхлорида (растворенного в 10-кратном кол-ве смеси ацетона и трихлорэтилена), 10—12% Sb_2O_3, 3% олеиновой к-ты (с добавкой 3—5% водн. NH_3 или триэтаноламина) и 30—35% водн. 1%-ного р-ра муки рожкового дерева. pH р-ра должно быть немного выше 7. Т отжимают до 100%-ной влажности и сушат при 90°. После этого Т подвергают обычному процессу крашения светопрочным прямым или кубовым красителем, промывают и сушат. В результате обработки окрашенная Т приобретает стойкий к стирке эффект невоспламеняемости. О. Голосенко

55639 П. Способ пропитки текстильных изделий из целлюлозы. Рейбниц, Рюменс, Бейдек (Verfahren zur Herstellung von Imprägnierungen auf Textilien aus Cellulose. Reibnitz Bruno V., Rümens Wilhelm, Beideck Kurt) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 939568, 23.02.56

Для пропитки текстильных изделий применяют р-ры метилольных производных первичных продуктов конденсации (ПК) мочевины или тиомочевины с глиоксалем общего строения NHCH(OH)CH(OH)NHCX (где X = O, S или NH), в присутствии к-т, кислореагирующих или отщепляющих к-ту соединений. После пропитки изделия подвергают сушке и прогреву. Метилольные производные указанных ПК могут быть образованы непосредственно на волокне. В состав пропиточного р-ра могут быть дополнительно введены другие в-ва, способные к образованию аминопластов (мочевина, уретаны, меламин); формалин; полифункциональные соединения с реакционноспособными атомами H (гликоли, аминоспирты); в-ва, придающие водоотталкивающие свойства; аппретирующие в-ва. Для получения устойчивых тисненых и лощеных отделок пропитанные ткани перед термич. обработкой могут быть обработаны на тиснильном или фрикционном каландре. Описанный метод придает текстильным изделиям повышенную устойчивость к сминанию, усадке, действию воды и истиранию. Пропиточные р-ры устойчивы и не имеют неприятного запаха. Пример. В 1000 ч. воды растворяют от 120 до 140 *г* диметилольного производного ПК мочевины с глиоксалем и 20—25 ч. $ZnCl_2$ (или смесь 2—3 ч. NH_4NO_3 с 1—2 ч. CH_3COONH_4). Этим р-ром пропитывают штапельную ткань, отжимают, сушат при 70° и прогревают 5 мин. при 120°. Получают устойчивый к стирке эффект несминаемости. Набухание волокон в воде снижается на 45%. К. Маркузе

55640 П. Способ придания несминаемости хлопку. Бабяж, Холл (Process for imparting crease resistance to cotton. Babiarz Raymond S., Hall William P.) [Joseph Bancroft & Sons Co.]. Канадск. пат. 517317, 11.10.55

Для придания несминаемости хлопчатобумажным и льняным тканям их пропитывают водн. р-ром ортофосфорной к-ты и мочевины, отжимают (до 100%), сушат и подвергают термообработке, в течение 2—30 мин. при т-ре 200—130°. Содержание в р-ре ортофосфорной к-ты от 2 до 16 вес.%, мочевины от 1 до 10 молей на 1 моль к-ты. После термообработки ткань имеет pH в пределах от 2 до 7 (по индикатору). Затем ткань промывают, подвергают набуханию путем мерсеризации под натяжением, промывают, нейтрализуют остаток щелочи, вновь промывают и сушат. Н. Абрамова

55641 П. Способ придания текстильным материалам водонепроницаемости и несминаемости (Procédé destiné a rendre les matières textiles cellulosiques imperméables à l'eau et infroissables) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1102767, 25.10.55. [Teintex, 1956, **21**, № 5, 433 (франц.)]

Материал последовательно обрабатывают: а) продуктом кислой конденсации метилоламида типа $RCONR'CH_2OH$ или $ROCONR'CH_2OH$ (R — алкильная группа с C_8—C_{12}, R' — H или алкильная группа низшего порядка) с алкоголем, гликолем или оксикарбоновой к-той (напр., продуктом конденсации метилолстеариламида с молочной к-той) и б) в-вом, способным повышать устойчивость материала к сминанию (напр., продуктом неполной конденсации мочевины или меламина с формальдегидом). В результате обработки материал становится гидрофобным, устойчивым к сминанию и приобретает улучшенный гриф. О. Г.

55642 П. Обработка текстильных материалов (Treatment of textile materials) [Boehme Fettchemie Ges.]. Англ. пат. 738379, 12.10.55

Для понижения способности текстильных материалов к загрязнению последние подвергают пропитке водн. р-ром полиалкиленоксидных восков (ПВ) с мол. весом не менее 2000. Водорастворимые производные ПВ применяют в конц-ции 0,5—10 *г/л*. Они должны содержать не менее одного алифатич., ароматич., циклоалифатич. или смешанного радикала, соединенного через посредство эфирной или амидной группы (или через O, S, N) с радикалом ПВ. В приведенном примере льняные изделия обрабатывают в ванне, содержащей полиэтиленгликолевый эфир моностеариновой к-ты с мол. в. ~6000. К. Маркузе

55643 П. Модифицированная целлюлоза и способ ее получения. Керби (Modified cellulose and method of making same. Kirby James Emory) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2732317, 24.01.56

Для придания целлюлозе повышенной гидрофильности без ухудшения остальных ее физ. свойств, целлюлозу пропитывают р-ром винилиденового мономера, являющегося производным четвертичного аммониевого основания (с мол. весом аниона <150) в присутствии инициатора полимеризации. Нанесенный мономер полимеризуют, после чего материал экстрагируют соответствующим р-рителем (напр., водой) до полного удаления непрореагировавшего мономера с поверхности волокна. Пример: 1,5 ч. пряжи из искусств. шелка

замачивают в воде и затем помещают на 1 час в 42 ч. 28,6%-го водн. р-ра метилсульфата, β-метакрилоксиэтилтриметиламмония, содержащего 0,1 ч. α, α'-азобис (изобутирамидингидрохлорида). Затем пряжу прогревают в течение 16 час. при 70° для полимеризации и обрабатывают 1 час в кипящей воде для удаления полимера, отложившегося на поверхности. Материал частично дегидратируют CH_3OH и высушивают при 70° в вакууме. В результате обработки пряжа получает 100% привеса и при 97%-ной влажности воздуха показывает влагопоглощение в размере 76% (вместо 39% у исходного материала). Л. Песин

55644 П. Способ придания антистатических свойств текстильным материалам. Бейкон, Хьюз (Method of imprating antistatic properties to textile materials. Bacon Osborne C., Hughes Lehman E.)[E.I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2729577, 3.01.56

Для придания антистатич. свойств текстильным материалам (полиэфирные, полиакрилонитрильные, полиамидные, ацетилцеллюлозные волокна и др.) их пропитывают водн. р-ром, содержащим: 1) от 0,01% до 0,1% по весу алкилсульфата полиакрилилоксиалкилтриалкиламмония (алкильные радикалы содержат от 1 до 4 атомов С) и 2) эквивалентное кол-во водорастворимой соли из группы алкилкарбоксилатов и алкилсульфатов, у которых алкильная группировка содержит от 8 до 20 атомов С. Образующийся на волокне активный агент, придающий ему антистатистич. свойства, имеет ф-лу $[-CH_2C(-)(R)-C(=O)-OR^1-N^+(R^2)(R^4)-R^3X-]_n$, где R— H, CH_3 или C_2H_5; R^1 —2-валентный углеводородный радикал, имеющий от 1 до 4 атомов С; R^2, R^3 и R^4— алифатич. углеводородные группы, имеющие от 1 до 3 атомов С; X — анион алкилкарбоксилата или алкилсульфата с числом атомов С от 8 до 20 и $n > 10$. Водн. модуль ванны — от 1 : 10 до 1 : 50, т-ра р-ра от 60 до 100°, длительность обработки — 30 мин. После обработки ткань высушивают. Получаемый антистатич. эффект устойчив к повторным стиркам и хим. чистке. Н. Абрамова

55645 П. Способ, предназначенный для предотвращения образования электрического заряда на текстильных материалах (Procédé servant a empêcher la formation d'une charge electrique sur des matières textiles) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1102355, 19.10.55 [Teintex, 1956, 21, № 5, 433 (франц.)]

Для предотвращения электризации текстильных материалов (ацетатного шелка, волокон из эфиров целлюлозы, полиэфирных и полиамидных волокон, волокон из виниловых и акриловых полимеров и сополимеров) последние обрабатывают продуктами конденсации высокомолекулярных сульфамидов с окисью этилена. В приведенных примерах описывается применение для антистатич. обработки волокон продуктов конденсации: триизопропилбензол-N-оксиэтилсульфамида с 9 молекулами окиси этилена, дибутилнафталинсульфамида с 17 молекулами окиси этилена, алкилсульфамидов (с C_{12} до C_{18} в радикале) с 5 молекулами окиси этилена. О. Голосенко

55646 П. Новый промышленный препарат для проклейки волокнистых веществ. Гонсалес (Nouveau produit industriel consistant en une substance adhésive pour fils, filés en général et similaires. Gonzalez Victoriano). Франц. пат. 1108138, 9.01.56

Промышленный шлихтующий препарат, рекомендуемый для проклейки волокон в виде пряжи, нитей, лент, бобин, мулине и т. п., состоит из карбоксиметилцеллюлозы (I), глицерина (II), алкиларилсульфоната Na (III), гексаметафосфата Na (IV), спирта (V) и воды, взятых в кол-ве, напр., 6% I, 2% II, 2% III, 1% IV. 20% V и 69% воды. Препарат легко растворяется в воде и предназначается для обработки вискозного и ацетатного шелка, но может быть использован также для обработки хлопка и шелка. В. Пахомов

55647 П. Окрашенные текстильные материалы (Dyed textile materials) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 731783, 15.06.55

Для повышения устойчивости окрасок на волокнах из эфиров целлюлозы (или линейных полиэфиров) к действию дымовых газов эти окраски обрабатывают полимерами диалкиламиноалкильных сложных эфиров акриловой к-ты или α-замещ. акриловой к-ты (напр., метакриловой к-ты). Полимеры наносят из водн. р-ров их водорастворимых солей, водн. дисперсий или р-ров в орган. р-рителях. После обработки текстильные изделия нагревают до т-ры 100° для придания нерастворимости полимеру. Наиболее пригодны для обработки полимеры диметиламиноэтил- и диэтиламиноэтилметакрилата, а также диметиламиноэтил-, диэтиламиноэтил- и диметиламинометил-акрилата. Приведены примеры обработки этими продуктами ацетатного шелка, окрашенного 1,4-ди-(метиламино)-антрахиноном. К. Маркузе

См. также: Крашение вискозного шелка 56145

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

55648 П. Десенсибилизированные жидкие взрывчатые вещества (Desensitized liquid explosives) [Hercules Powder Co.]. Англ. пат. 731427, 8.06.55

Жидкие взрывчатые в-ва типа азотнокислых эфиров можно десенсибилизировать добавкой к ним водорастворимых, содержащих по крайней мере 3 атома С нелетучих соединений общей ф-лы $XO(R\cdot O)_nY$ (R — алкиленовые или оксиалкиленовые группы, содержащие 2—6 атома С, X и Y — алкильные, кетоалкильные, ацильные или оксиацильные группы или атом H, а $n = 1—10$). Десенсибилизирующее в-во добавляется в таком кол-ве, чтобы чувствительность смеси не превышала бы чувствительности 25% р-ра этого соединения в нитроглицерине. В качестве десенсибилизаторов можно применять также экстрагируемые водой двухатомные спирты, а также моно- и диалкилгликолевые эфиры диметокситетрагликоля, оксиэтилацетат, *бис*-(метоксиэтил)-ацеталь- или формаль, диэтиленгликолевый эфир и метоксиэтил-ацетоксиэтиловый эфир. В качестве стабилизаторов применяют этилцентралит и нитродифениламины. В качестве примера приводится десенсибилизация нитроглицерина, динитроглицерина, динитроэтиленгликоля, динитродиэтиленгликоля, нитроизобутилглицеринтринитрата и 1,2,4-тринитробутантриола. М. Фишбейн

55649 П. Разрывной патрон повторного действия. Максуэлл, Гертон (Druckgas erzeugende Ladung für wiederholt verwendbare Sprengeinrichtungen. Maxwell William, Gurton Owen Allen John) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 946879, 30.08.56

Предложено устройство разрывного патрона, заряд которого состоит из 210 *г* смеси 65,5% нитрата аммония, 34,9% муравьиного кальция, 1% стеарата кальция, снаряженной в бумажную трубку, в середине которой помещена воспламенительная смесь, содержащая 22,9 *г* смеси 60% гуанидиннитрата, 31,5% персульфата калия, 8% двухвалентной хлористой меди и 0,5%

вазелина и снабженная электрокапсюлем-воспламенителем. При взрыве образуется лишь небольшое кол-во дыма и ядовитых в-в. Взрыв не сопровождается пламенем, что позволяет применять этот патрон в каменноугольных шахтах, опасных по газу и пыли.

М. Фишбейн

55650 П. **Воспламенительные составы для щелевых электрозапалов. Шнейдер** (Poudres conductrices pour amorces à fentes. Schneider) [Soc. Française des Munitions de Chasse, de Tir et de Guerre (Anciens Ets Gevelot et Gaupillat)]. Франц. пат. 1024415, 1.04.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 19, 4503 (нем.)]

Воспламенительный состав содержит в-во, проводящее электрич. ток и отщепляющее при взрыве свободный кислород, как напр., PbO_2. В качестве примера приводится смесь 50% ацетиленида меди, нейтр. или основного ди- или тринитрорезорцината свинца и др., с 50% PbO_2, или 80% указанной выше смеси инициирующих взрывчатых в-в, 19% PbO_2, 1% сажи с добавкой в обоих случаях эфироцеллюлозного клея.

М. Фишбейн

См. также: Начальные св-ва сферич. взрыва 53984. Детонационная стойкость топлив 55397

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

55651. **Фармацевтическая промышленность ГДР на осенней ярмарке 1955 г. в Лейпциге.**— (Die pharmazeutische Industrie der DDR auf der Leipziger Herbstmesse 1955.—), Chem. Technik, 1956, **8**, № 1, 43—44 (нем.)

55652. **Международные, не защищенные патентами, сокращенные названия фармацевтических препаратов.**— (Internationale ungeschützte Kurzbezeichnungen für Pharmazeutika.—), Pharmaz. Ind., 1956, **18**, № 2, 63—64 (нем.)

55653. **Возможность промышленного производства в Индии глюконата Са путем электролиза. Дей, Удупа, Менон** (Commercial possibility of producing electrolytic calcium gluconate in India. Dey B. B., Udupa H. V. K., Menon V. Sarada), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1955, **2**, № 2, 59—61 (англ.)

Кратко описан электролитич. способ получения глюконата Са на опытной установке в электрохимич. исследовательском ин-те в Караикуди (суточная производительность ~8 *кг*). Выход 95% и выше глюконата Са, пригодного для перорального применения, расход энергии 1,1—4 *квт-ч/кг*, в зависимости от применяемой при окислении плотности тока. Приведена калькуляция стоимости при производительности ~12,3 *т* в год.

Ю. Вендельштейн

55654. **Исследование каучука, применяемого в фармацевтической практике. Сообщение 2. Руосс** (Untersuchungen über Kautschuk in der pharmazeutischen Praxis. 2. Mitteilung. Ruoss L.), Pharm. acta helv., 1956, **31**, № 2, 73—88 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Для изучения влияния каучука на фармацевтич. препараты исследовались водн. вытяжки при кипячении 30 мин. и автоклаваты, полученные при нагревании 20 мин. при 120°. Определялись внешний вид, запах, вкус, сдвиг pH, отдача аммиака, восстанавливающие в-ва, тяжелые металлы, появление хлоридов, остаток после испарения и пирогены. Наиболее приемлемыми для фармацевтич. целей оказались следующие сорта: сополимер изобутилена и изопрена (Бутил-100, Бутил-200), полимер хлоропрена (неопрен WRT), Crepe hell, сополимер бутадиена и стирола (полисар NP—350) и силиконовый каучук (родорсил М 1755). Отобранные каучуки были завулканизованы, после чего подвергнуты еще 2 испытаниям: искусств. старению и каталитич. окислительному действию вытяжки по отношению к аскорбиновой к-те. Все цифровые данные были отнесены к 100 *см²* поверхности каучуковой пластины. После вулканизации лучшие результаты дал Бутил—100, на втором месте Неопрен WRT. На основе полученных данных выработаны требования, которым должен удовлетворять каучук, предназначенный для фармацевтич. целей. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 28362.

О. Магидсон

55655. **Новые снотворные ряда ацетилена. Буасье** (Les nouveaux hypnotiques acétyleniques. Boissier J. R.), Prod. pharmac., 1956, **11**, № 4, 237—244, № 5, 319—326 (франц.)

Обзор многочисленных производных вторич. и третич. спиртов ацетиленового ряда; способы их синтеза, физ.-хим. свойства, болеутоляющее действие, снотворные дозы и фармакологич. и другие свойства. Библ. 77 назв.

Ю. Вендельштейн

55656. **Кофеин — стимулятор из чая. Чанда** (Caffeine: the stimulant in tea. Chanda N. B.), Assam. Rev. and Tea News, 1956, **45**, № 3, 168 (англ.)

Краткая характеристика свойств указанного алкалоида, источников и способов его получения.

М. Колосова

55657. **Сравнительное изучение двух продажных разновидностей корня байшао и чи-шао. Линь Цишоу, Чжуан Ли, Ван Муцзоу, Ли Чжэн** (白芍和赤芍成分的比較．林啓壽，莊嚴，王燕娜，李崢），藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta Pharmac. Sinica, 1956, **4**, № 1, 17—24 (кит.; рез. англ.)

При изучении указанных разновидностей корня байшао (I) и чи-шао (II) (две разновидности далий, георгин), а также декоктов из них найдено, что в их состав входят эфирное масло, жирное масло, смолообразное в-во, сахар, крахмал, пектин, белок и бензойная к-та (III). Содержание III в I несколько выше (1,09%), чем в II (0,92%). Сумма твердых в-в, извлекаемых из декоктов петр. эфиром, эфиром или спиртом, превышает кол-во в-в, извлекаемых этими же р-рителями непосредственно из корня, но состав их почти одинаков. При анализе капиллярным методом найдено, что II содержит, кроме того, окрашенное в-во, растворимое в этиловом и петр. эфирах.

А. Травин

55658. **Содержание меди в галеновых препаратах. II. Содержание меди в некоторых фармацевтических полупродуктах. III. Выделение меди из материала аппаратуры. Скоу** (Kobberindholdet i galenica. II. Kobberindholdet i nogle farmaceutiske råstoffer. III. Kobberafgift fra apparatur. Schou Soend Aage), Dansk tidskr. farmaci, 1955, **29**, № 10, 217—225; № 11, 243—258 (датск.; рез. англ.)

Часть II. Р-рители, применяемые для экстракций, и подводящие в-ва должны содержать ничтожно малые кол-ва меди (I). Растительное сырье нормально содержит небольшие кол-ва I, чаще всего <10 ч. на миллион; в таком же сырье, но содержащем хлорофилл и какао, присутствуют несколько большие кол-ва I.

Часть III. Установлено, что недопустимо присутствие I, латуни и других сплавов I в аппаратуре для галеновых препаратов и инъекционных р-ров. Присутствие I может вызвать неблагоприятные побочные р-ции от инъекций. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 75259.

Л. Михельсон

55659. **Исследования применения активного угля «Карбополь» для отделения загрязнений в процессе получения кристаллического пенициллина. Часть I. Сыноведзкий, Плебанский** (Badania

nad zastosowaniem węgli aktywnych «Carbopol» do oddzielania zanieczyszczeń w procesie otrzymywania krystalicznej penicyliny. cz. 1. Synówiedzki Z., Plebański T.), Przem. chem., 1956, **12**, № 5, 281—286 (польск.; рез. русск., англ.)

Характеризуются загрязнения, сопутствующие пенициллиновым экстрактам. Опыты по отделению этих загрязнений в амилацетатных экстрактах (Э) при помощи активного угля «Карбополь» с фабрики угольных электродов им. 1 Мая в Ратибоже показали, что лучшие результаты дают кислые угли с высокой адсорбционной способностью, особенно Карбополь N-2. Оптимальная конц-ия пенициллина в Э, очищ. Карбополем N-2, равна 5—6 тыс. *ед/мл*. Установлено оптимальное кол-во адсорбционного угля, достаточное для отделения загрязнений из Э пенициллина. Приводится описание применявшихся аналитич. методов. W. Lewenstein

55660. Предотвращение гидролиза эфиров в растворе путем образования комплексов. II. Стабилизация прокаина (новокаина) кофеином. Лакман, Равин, Хигути (Inhibition of hydrolysis of esters in solution by formation of complexes. II. Stabilization of procaine with caffeine. Lachman Leon, Ravin Louis J., Higuchi Takeru), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 5, 290—295 (англ.)

Изучение системы ион прокаина (новокаина (I)) — кофеин (II) показало, что скорость гидролиза эфирной компоненты уменьшается в присутствии ксантинов, что, вероятно, происходит вследствие образования комплекса между ксантином и эфиром. Распределение I и II между органич. р-рителем, состоящим из 30% бзл. и 70% изооктана, и водой показывает в равновесных условиях, что комплекс состоит из 1 молекулы I и 2 молекул II. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 55885. О. Магидсон

55661. Изучение устойчивости медикаментов. 8. Исследование устойчивости растворов морфина для инъекций при нагревании и хранении. Гуннерсен, Мерх (Studier over laegemidlers holdbarhed. 8. Undersøgelser over holdbarheden af morfininjektionsvaedske ved varmebehandling of opbevaring. Gundersen Elisabeth, Mørch Jørgen), Dansk tidsskr. farmaci, 1955, **29**, № 8, 181—191 (датск.; рез. англ.)

Устойчивость инъекционных 3%-ных р-ров хлоргидрата морфина, содержащих 15% глицерина, устанавливалась по кол-ву образовавшегося оксидиморфина (псевдоморфина) и убыли содержания морфина. Оксидиморфин определялся спектрофотометрически по окраске с ванилином (см. Thörn, Agren: Svensk Farm. Tidskr., 1949, **53**, 17, 33,49), а морфин по Датской Фармакопее 1948 г. Установлено, что инъекционные р-ры морфина сравнительно устойчивы и могут быть стерилизованы при 120° в течение 20 мин. Для предохранения от окрашивания достаточно прибавление 0,1% пиросульфита Na. Сообщение 7 см. РЖХим, 1957, 42555. О. Магидсон

55662. Изучение влияния органических производных ртути, содержащихся в инъекционных препаратах, на качество стерилизационного метода и на лечебные свойства медикаментов. Массалк (Studie over de invloed van het toevoegen van organische kwikderivaten aan injectievloeistoffen op de duur en de zekerheid van de sterilizeermethode alsmede op het behoud van de therapeutische waarde der geneesmiddelen. Maesschalck Albert G. J. de), Verhandel. Koninkl. vlaamse acad. geneeskunde Belge, 1954, **16**, № 5—6, 463—506 (флам.; рез. франц.)

О применении ртутных антисептиков мерфена и мертиолата для стерилизации инъекционных р-ров. Л. Михельсон

55663. Изучение противокислотных средств. II. Сравнительная оценка с помощью различных методов. Бут, Дейл (A study of antacids. II. Comparative evaluation by various methods. Booth Roger E., Dale Jack K.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 11, 694—699 (англ.)

Изучено 9 методов оценки антацидов (I) на нескольких различных типах I [таблетки трисиликата $Mg + Al(OH)_3$; $MgCO_3 +$ трисиликат $Mg + CaCO_3$; $MgCO_3 + MgO + CaCO_3$]. Не обнаружено никакой зависимости, позволяющей свести все методы к одному. Изучено влияние т-ры и скорости перемешивания на получаемые результаты. Колебания в результатах могут быть обусловлены как составом I, так и методом. Указано на необходимость иметь единый стандартный метод оценки I. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 69714. Л. Михельсон

55664. Критерии подлинности и чистоты лекарственных средств. Уайли (Criteria for the identity and purity of drugs. Wiley Frank H.), Drug Standards, 1956, **24**, № 3, 69—76 (англ.)

Предложения, внесенные в Комитет проверки Фармакопеи США. М. Колосова

55665. Быстрый контрольный метод определения содержания алкоголя в тинктурах. Шаршунова, Штоксова (Rýchla kontrolná metóda na stanovenie alkoholu v tinktúrach. Šaršúnová Magda, Štoksová Mária), Farmácia (Českosl.), 1956, **25**, № 10, 310—312 (словац.)

Предлагаемый метод удобен тем, что он не требует предварительного отделения алкоголя из тинктуры. Измерения рефракции производились на универсальном рефрактометре Аббе. Содержание алкоголя определяли из следующих ур-ний: $(a - b) \cdot 100 = A$ $(c - d)$ $360 = BA + B = C$, где: a — n^{20} тинктуры; b — n^{20} воды = 1,33299; c — уд. вес воды при 20° (0,998229), d — уд. вес тинктуры, C — объемный процент алкоголя, который затем по таблицам пересчитывают на весовые проценты. Результаты, полученные по этому методу, ближе к истинному содержанию алкоголя, чем результаты, полученные по методу Чехословацкой Фармакопеи 2. Б. Адамец

55666. О способах испытания некоторых алкалоидов и глюкозидов, для включения в дополнение к Немецкой Фармакопее 6 и 7. Брукхаузен, Кюснер (Ueber die Prüfung einiger Alkaloide und Glykoside, die für einen Nachtrag zum DAB. 6 bzw. für ein DAB. 7 in Frage kommen. Bruchhausen F. von, Küssner W.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1955, **95**, № 8, 178—182 (нем.)

Предложены, для обсуждения и внесения коррективов, способы идентификации и испытания на чистоту следующих алкалоидов и глюкозидов (с целью включения их в дополнение к Немецкой Фармакопее 6 или в фармакопею 7): хинидин-сульфат, кислый виннокислый дигидрокодеин и дигидрокодеинон, дигидроморфинон-хлоргидрат, солянокислый эфедринрутин, теофиллин-этилендиамин. Л. Михельсон

55667. Количественное определение некоторых фармакопейных кальциевых препаратов при помощи катионитов, полученных из польских углей. Ясинский, Марцинковский (Oznaczanie ilościowe niektórych farmakopealnych preparatów wapniowych za pomocą kationitów otrzymanych z węgli krajowych. Jasiński T., Marcinkowski K.), Acta Polon. pharmac., 1955, **11** (польск.; рез. русск., англ.)

В фармацевтич. препаратах, содержащих глюконат, лактат, глицеринфосфат, бромид и хлорид кальция, кальций определяют пропусканием р-ра исследуемого

в-ва через колонку с сульфонированным углем и ацидиметрич. контролем ионов водорода в элюате.

H. Buchowski

55668 К. Определение глюкозидов дигиталиса методом хроматографии на бумаге и флуорометрическим методом, как основа для определения активности *Folium digitalis*. **Енсен** (Papirkromatografisk-fluorimetrisk bestemmelse av digitalisglykosider som grunnlag for en stirkebestemmelse av *Folium digitalis*. Dr. avh. Jensen Kjell Briseid. Akad. Tr.— sentral, 1955, 109 s., ill) (норв.)

55669 К. Руководство для практических занятий по технологии лекарственных форм и галеновых препаратов (Для студентов по фармации). 2 изд. **Трандафилов, Христов, Исаев, Бояджиева, Милев** (Ръководство за практически упражнения по технология на лекарствените форми и на галеновите препарати (За студенти по фармация). 2 изд. Трандафилов Тр. А., Христов К., Исаев Ив., Бояджиева М., Милев М. София, Наука и изкуство, 1956, 291 стр., ил., 7.05 лв.) (болг.)

55670 Д. Оценка методов определения времени распада таблеток с внутренним покрытием. Суси (An evaluation of methods of testing the disintegration of enteric coated tablets. Soucy Jean-Raymond. Doct. diss., Purdue Univ., 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1871 (англ.)

55671 П. Получение сложных эфиров 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенола и 2,4,6-трибромфенола. Сакаи (トリクロロ . フエノール, 2.4.6- トリブロモ•フエノール及び 2.4.5 トリクロロ•フエノールのエステル類の製造法.酒井純雄), 科研化學株式會社, Какэн кагаку кабусики кайся]. Япон. пат. 4532, 30.06.55

Указанные фенолы вводят в р-цию с алифатич. жирной к-той с 4—6 атомами С и хлорокисью фосфора или хлористым тионилом при 100—120°, после растворения промывают водой и дистиллируют в вакууме. Полученные препараты используют для лечения наружных грибковых заболеваний. В качестве жирных к-т используются α-бромзамещ. к-ты алифатич. ряда с 4—6 атомами С. Процесс ведут в одну стадию, нагревая р-р галоидозамещенных фенолов и жирной к-ты одновременно с обработкой хлорокисью фосфора или хлористым тионилом и этерификацией. К 39,4 *г* 2,4,6-трихлорфенола и 36,6 *г* α-броммасляной к-ты постепенно добавляют 26,0 *г* хлористого тионила и нагревают от 60 до 120°. Через 2 часа, когда закончится выделение HCl, продукт р-ции промывают водой, экстрагируют эфиром и после удаления эфира дважды подвергают дистилляции в вакууме, получают 2,4,6-трихлорфенил-α-бромбутират, т. кип. 160—162°/1 *мм*. Подобным методом были получены следующие соединения (фенил-I): 2,4,6-трихлор-I-α-бром-*н*-валерат, т. кип. 130—131°/1 *мм*; 2,4,6-трихлор-I-α-бромкапроат, т. кип. 169°/1 *мм*; 2,4,6-трибром-I-α-бромбутират, т. кип. 194°/1,5 *мм*; 2,4,6-трибром-I-α-бром-*н*-валерат, т. кип. 155—160°/2 *мм*; 2,4,6-трибром-I-α-бромкапроат, т. кип. 185—191°/4 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-α-бромбутират, т. кип. 141—145°/1 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-α-бром-*н*-валерат, т. кип. 175—177°/2 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-α-бромкапроат, т. кип. 181°/1 *мм*; 2,4,6-трихлор-I-монометилмалонат, т. кип. 143—144°/2 *мм*; 2,4,6-трихлор-I-моноэтилмалонат, т. кип. 145—146°/2 *мм*; 2,4,6-трихлор-I-моно-*н*-пропилмалонат, т. кип. 145—149°/2,2 *мм*; 2,4,6-трибром-I-монометилмалонат, т. кип. 170—173°/3 *мм*; 2,4,6-трибром-I-моноэтилмалонат, т. кип. 169—174°/1 *мм*; 2,4,6-трибром-I-моно-*н*-пропилмалонат, т. кип. 176—178°/1,5 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-монометилмалонат, т. кип. 146—150°/5 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-моноэтилмалонат, т. кип. 145—152°/1 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-моно-*н*-пропилмалонат, т. кип. 157—165°/5 *мм*; 2,4,6-трихлор-I-монометилмалеат, т. кип. 171—175°/2 *мм*; 2,4,6-трихлор-I-моноэтилмалеат, т. кип. 195—197°/6,5 *мм*; 2,4,6-трибром-I-монометилмалеат, т. кип. 194—195°/1,5 *мм*; 2,4,6-трибром-I-моноэтилмалеат, т. кип. 201—202°/ /2 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-монометилмалеат, т. кип. 180—1187°/7 *мм*; 2,4,5-трихлор-I-моноэтилмалеат, т. кип. 193—195°/4 *мм*.

В. Гужавин

55672 П. Способ получения производных 2-бензолазонафтол-1-сульфокислоты-4. Камита, Ито (3-フエエル•アゾ-4-オキシナフタリンスルホン酸誘導體の製法 . 上田武雄 , 伊藤知男) [大日本製薬株式會社, Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 3944, 3945, 9.06.55

По пат. 3944 диазотированием гомологов или замещ. в ядре производных анилина и сочетанием их с нафтол-1-сульфокислотой-4 (I) получают соответствующие производные 2-бензолазонафтол-1-сульфокислоты-4. 1,3 *г* *n*-хлоранилина растворяют в 6 *мл* 38%-ной HCl и 30 *мл* воды и при 5° диазотируют 0,9 *г* $NaNO_2$, диазораствор приливают к р-ру 2,2 *г* I в 30 *мл* 5%-ного водн. NaOH и через 4 часа высаливанием NaCl и кристаллизацией из C_2H_5OH получают 3 *г* 2-(*n*-хлорбензолазо)-нафтол-1-сульфокислоты-4, красные иглы. Аналогично получают: из 1,4 *г* *n*-аминобензойной к-ты — 3 *г* 2-(*n*-карбоксибензолазо)-1-нафтол-4-сульфокислоты-4; из 1,4 *г* антраниловой к-ты — 3,1 *г* 2-(*o*-карбоксибензолазо)-нафтол-1-сульфокислоты-4, красные иглы; из 1,7 *г* *n*-аминобензолсульфамида — 2,6 *г* 2-(*n*-сульфамидобензолазо)-нафтол-сульфокислоты-4, красные иглы; из 1,4 *г* *n*-аминобензамида-3,0 *г* 2-(*n*-карбоксиамидобензолазо)-1-нафтол-сульфокислоты-4, красновато-оранжевые иглы (из CH_3OH). 1,7 *г* сульфаниловой к-ты диазотируют и полученную суспензию приливают к р-ру 2,2 *г* I в 30 *мл* 5%-ного водн. NaOH, через 16 час. высаливанием равным объемом насыщ. р-ра NaCl и кристаллизацией из CH_3OH получают 3 *г* 2-(*n*-сульфобензолазо)-нафтол-1-сульфокислоты-4, красные иглы.

R — N=NR″, R′ II

Пат. 3945. Диазотированием производных 2-бензолазонафтиламин-1-сульфокислоты-4 общей ф-лы (**IIа**, R — NH_2; R′— сульфо- или сульфамидная группа; R″ — фенил или нафтил, возможно алкилированный; причем если R′ — N-карбоксифенилсульфамидная группа, то R″ — фенил или алкилфенил, алкил которого содержит <5 атомов С) и последующим нагреванием р-ра или суспензии диазосоединения до прекращения выделения N_2 получают соответствующие производные 2-бензолазонафтол-1-сульфокислоты-4 общей ф-лы (**IIб**, R — OH). 3,7 *г* 1-нафтиламин-2-(*n*-карбоксибензолазо)-4-сульфамида суспендируют в 40 *мл* 15%-ной H_2SO_4, диазотируют при 5° приливанием по каплям р-ра 0,75 *г* $NaNO_2$ в 2,5 *мл* воды, полученный р-р соли диазония нагревают до прекращения выделения N_2, по охлаждении отфильтровывают и кристаллизуют из C_2H_5OH 1-нафтол-2-(*n*-карбоксибензолазо)-4-сульфамид, красные иглы. Аналогично получают из соответствующих аминосоединений *o*-(2-бензолазонафтолсульфамидо)-бензойную к-ту, оранжево-красные иглы, и следующие производные 2-фенилазонафтол-1-сульфокислоты-4 (приведены алкильный заместитель фенильного остатка, окраска игл продукта и его выхода): *n*-*н*-гексил, красные(3,2 *г* из 4,1 *г* исходного амина);*o*-*н* гексил красные (2,8 *г* из 4,1 *г*); *n*-*н*-гептил, оранжево-красные (3 *г* из 4,3 *г*); *o*-*н*-гептил, оранжево-красные (2,5 *г* из 4,3 *г*); *n*-*н*-октил, оранжево-красные (2,8 *г* из 4,4 *г*); *o*-*н*-октил, —; *n*-*н*-нонил, оранжево-красные (3,2 *г*);

из 4,5 *г*); *о-н*-нонил, оранжево-красные (3,3 *г* из 4,5 *г*); *п-н*-децил, оранжево-красные (3,2 *г* из 4,7 *г*); *о-н*-децил, оранжево-красные (3,5 *г* из 4,7 *г*). Получаемые по обоим патентам продукты пригодны в качестве лекарственных средств для борьбы с энцефалитом, детским параличом и аналогичными вирусными инфекциями. В. Уфимцев

55673 П. Способ получения основных эфиров γ-арилоксимасляных кислот. К а у п п (Verfahren zur Herstellung von basischen γ-Aryloxybuttersäureestern. K a u p p J o s e f K a r l) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 935605, 24.11.55

Хлорангидриды или, предпочтительно, низшие алкильные эфиры, в особенности этиловые эфиры, γ-арилоксимасляных к-т обрабатывают *трет*-аминоспиртами, предпочтительно, в присутствии металлич. Na. Получаемые основные эфиры в большинстве своем представляют легко перегоняемые вязкие жидкости, образующие прозрачные р-ры с к-тами. Нейтр. р-ры, в особенности р-ры хлоргидратов, обладают ярко выраженными местноанестетич. свойствами, зачастую более сильными, чем 4-аминобензоилдиэтиламиноэтанолхлоргидрат при той же степени токсичности. Р-р 40 *г* хлорангидрида γ-феноксимасляной к-ты (т. кип. 126—130°/3 *мм*) в 80 *мл* бензола обрабатывают р-ром 29 *г* гексаметилениминоэтанола (т. кип. 114—115°/ /25 *мм*) в 50 *мл* бензола; по охлаждении выделяются кристаллы γ-феноксибутирилгексаметилениминоэтанолхлоргидрата, т. пл. 112—113°, свободное основание, т. кип. 194—196°/3 *мм*. Обезболивающее действие полученного хлоргидрата (ХГ) в опытах над животными с дозами 200 *мг/кг* оказалось вдвое сильнее, чем 4-аминобензоилдиэтиламиноэтанол-ХГ при почти одинаковой токсичности и полном отсутствии явлений раздражения. Описано также получение: γ-феноксибутирилдиметиламиноэтанол-ХГ, т. пл. 120—122°; γ-*п*-хлорфеноксибутирилдиэтиламиноэтанола, т. кип. 187—190°/3 *мм*, ХГ, т. пл. 72—73°; γ-2-изопропил-5-метилфеноксибутирилдиэтиламиноэтанола, т. кип. 185—187°/4 *мм*, ХГт. пл. 124—125°; γ-*м*-диметиламинофеноксибутирилдиэтиламиноэтанол-ХГ, т. пл. т. пл. 55—56°, γ-(2-метоксифенокси)-бутирилдиэтиламиноэтанола, т. кип. 218—220°/0,5 *мм*; γ-α-нафтоксибутирилдиэтиламиноэтанол-ХГ, т. пл. 129—130°; γ-β-нафтоксибутирилдиметиламиноэтанол-ХГ, т. пл. 125—126° и -диэтиламиноэтанол-ХГ, т. пл. 64°. Я. Кантор

55674 П. Способ получения фениловых эфиров фенилуксусной кислоты, замещенных основаниями. Б о т е, В у н д е р л и х (Verfahren zur Herstellung von basisch substituierten Phenylessigsäurephenylestern. B o t h e H o r s t, W u n d e r l i c h H e l m u t). Пат. ГДР 10328, 25.08.55

Эфиры общей ф-лы $C_6H_5CHRCOOR'$, где R — остаток вторичного алифатич., ароматич. или гетероциклич. амина, а R′— замещ. или незамещ. фенил, получают р-цией фенилуксусной к-ты, замещ. в α-положении остатком *втор*-амина или ее солью с минер. к-той, с соответствующим фенолом в пиридине (р-ритель и катализатор) в присутствии $POCl_3$ (агент конденсации). Эфиры можно переводить с помощью сильных к-т в соответствующие соли. 40 *г* хлоргидрата фенилпиперидинуксусной к-ты нагревают на водяной бане с 150 *мл* C_5H_5N до образования прозрачного р-ра, последний при охлаждении льдом смешивают с 19 *г* фенола в 50 *мл* C_6H_5N, к смеси добавляют по каплям 30 *г* $POCl_3$, бурную р-цию завершают нагреванием на водяной бане в течение 1 часа, выливают в большое кол-во воды, отделяют маслянистый фениловый эфир и перегоняют; т. кип. 171—175°/1,5 *мм*. Из эфирного р-ра сухой HCl осаждают хлоргидрат, т. замерз. 110—112°. Эфиры являются полупродуктами терапевтически ценных диалкиламиноэтиловых эфиров α-фенил-α-диалкиламиноуксусной к-ты. Я. Кантор

55675 П. Способ получения новых алкиламиноэтиловых эфиров *п*-аминобензойной кислоты для местной анестезии. Г о л д б е р г (Verfahren zur Herstellung neuer lokalanästhetisch wirksamer p-Aminobenzoesäurealkylaminoäthylester. G o l d b e r g S a m u e l D a v i d) [Novocol Chemical MFG. Co. Inc.]. Пат. ФРГ 939632, 1.03.56

Указанные эфиры общей ф-лы *п*-$H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2NHR$, где R — низкомолекулярный алкил с 1—5 атомами C, получают р-цией галоидангидрида *п*-нитробензойной к-ты (I) с эквимол. кол-вом соответствующего моноалкиламиноэтанола в присутствии щелочи и восстановлением NO_2 до NH_2, или р-цией *п*-нитробензоата с β-галоидацеталем, отщеплением спиртового остатка, взаимодействием образующегося альдегида с соответствующим моноалкиламином и восстановлением полученного продукта, а также другими путями. Патентуемые в-ва более активны и менее ядовиты, чем известные анестезирующие в-ва, требуют значительно меньших добавок сосудосуживающих в-в. Напр., 10 *г* моно-*н*-бутиламиноэтанола, 16 *г* I и 5 *г* NaOH в 175 *мл* воды нагревают при 30—40°, экстрагируют эфиром, последний удаляют, оставшееся масло промывают водой, сушат и получают 21 *г* (91%) *н*-бутиламиноэтилового эфира *п*-нитробензойной к-ты, 20 *г* которого восстанавливают Sn и HCl при 70°, прибавляют 150 *мл* р-ра NaOH, охлаждают до 15°, сливают отстоявшуюся жидкость, остаток промывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный р-р фильтруют, сушат и упаривают, получая 13 *г* (73,5%) *н*-бутиламиноэтилового эфира *п*-аминобензойной к-ты (II); его растворяют в пропиловом спирте и осаждают прибавлением HCl хлоргидрат II; после повторной перекристаллизации т. пл. 146°; из хлоргидрата выделяют с помощью NH_3 свободное основание II, т. пл. 74—74,5°. Для получения II другим путем 25 *г* I, 10 *г* безводн. этиленхлоргидрина и 25 *мл* бензола кипятят до прекращения выделения HCl, удаляют бензол, промывают 10%-ным р-ром NaOH и водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта хлорэтиловый эфир *п*-нитробензойной к-ты (почти теоретич. выход), т. пл. 56°, 50 *г* которого восстанавливают 60 *г* Sn, 200 *мл* конц. HCl и 200 *мл* абс. спирта, по охлаждении отсасывают, промывают спирт, обрабатывают 20%-ным р-ром NaOH, отмывают водой, сушат, экстрагируют ацетоном, последний отгоняют, остаток кристаллизуют из 50%-ного спирта и получают 35 *г* (80% теории) хлорэтиламиноэфира, т. пл. 84,5°, 10 *г* последнего кипятят 24 часа с 4 *г* *н*-бутиламина в 40 *г* амилового спирта, последний отгоняют, остаток экстрагируют разб. HCl и осаждают II водн. NH_3; выделившееся масло II очищают, как описано выше. Приведены схемы р-ций получения II другими патентуемыми путями. Получены также эфиры *п*-аминобензойной к-ты: моноизобутиламиноэтиловый, масло, хлоргидрат т. пл. 192—194°; моно-*н*-амиламиноэтиловый, т. пл. 64,5—65°, хлоргидрат, т. пл. 152—153°; моноизоамиламиноэтиловый, масло, хлоргидрат, т. пл. 148—149°. Ю. Вендельштейн

55676 П. Способ получения *п*-аминосалициловой кислоты. М а р т и н, С и м о р, С п р и н г (Verfahren zum Herstellen von *p*-Aminosalicylsaure. M a r t i n D a v i d D u n c a n s o n, S e y m o u r D o n a l d E d w i n, S p r i n g F r a n k S t u a r t) [Herts Pharmaceuticals Ltd]. Пат. ФРГ 890800, 21.09.53 [Chem Zbl. 1955, **126**, № 20, 4699 (нем.)]

Нагревают в течение 4 час. 2 *кг* *м*-аминофенола, 8 *кг* $KHCO_3$ и 8 *л* глицерина до 130° в токе CO_2. Реакционную массу подкисляют конц. HCl, отделяют хлоргидрат, а из него выделяют свободную к-ту. В Красева

55677 П. Аминоалкил-2-тиенилциклоалкенилацетат и способ его получения. Леонард (Aminoalkyl 2-thienyl-cycloalkenylacetate and process for making same. Leonard Frederick) [Warner — Hudnut, Inc.]. Канад. пат. 517947, 25.10.55

Патентуются антиспазматич. в-ва (и их соли) общей

$(R''')_3$—[тиофен]—CHRCOOAlkNR'R''
I

ф-лы (I) (R — циклогексенил или циклопентенил; R′ и R″ — алкил $\leqslant C_4$, причем R′ и R″ вместе могут представлять полиметиленовую цепь $\leqslant C_5$ или полиметиленовый остаток с цепью прерванной S, O или NH; R‴ — H, низший алкил или галоид; Alk — алкилен $\leqslant C_6$). Для их получения соответствующую замещ. тиенилуксусную к-ту или ее щел. соль вводят в р-цию с галоидалкиламином ф-лы (R′)R″NAlkHal. Высокой антиспазматич. активностью обладают хлоргидраты β-диэтиламиноэтил-2-тиенил-Δ^2-циклопентенилацетата и β-пиперидиноэтил-2-тиенил-Δ^2-циклогексенилацетата.
М. Колосова

55678 П. Способ получения N-арил-N′-аминоалкилмочевин. Хефлигер, Шиндлер (Verfahren zur Herstellung von N-Aryl-N′-aminoalkylharnstoffen. Häfliger Franz, Schindler Walter) [Geigy J. R.]. Пат. ФРГ 935127, 10.11.55

N-Арил-N′-аминоалкилмочевины общей ф-лы 2,6,4-$(CH_3)_2R'C_6H_2NHCON(R'')AR'''$ [R′ — H или CH_3, R″ — H или низший алкил, A — алкилен с 2—3 атомами C, а R‴ — низкомолекулярная диалкиламиногруппа, алкилениминогруппа с 5—6 кольцевыми элементами или остаток морфолина] получают р-цией производных 2,6-диметил- или 2,4,6-триметилкарбаниловых к-т или же 2,6-диметил- или 2,4,6-триметилфенилизоцианатов с диаминоалканами общей ф-лы R″NHAR‴, где A, R″ и R‴ имеют вышеуказанные значения, а также взаимодействием вторичных аминов (диметиламина, диэтиламина, пиперидина, морфолина) с N′-арил-N-галоидоалкилмочевинами общей ф-лы 2,6,4-$(CH_3)_2R'C_6H_2N$-HCONR″X (X — галоид). Через суспензию 43 *г* мезидинхлоргидрата в 450 *мл* абс. толуола пропускают при 90—100° и энергичном перемешивании струю фосгена до полного перевода мезидинхлоргидрата в р-р, после чего отгоняют толуол и фракционируют остаток в вакууме. Получают 37 *г* 2,4,6-триметилфенилизоцианата, т. кип. 115°/12 *мм* (в дальнейшем 2,4,6-триметилфенил — I, мочевина — II); 12 *г* I-изоцианата в эфирном р-ре вводят по каплям в р-р 9,8 *г* N,N-диэтил-N′-метилэтилендиамина в 25 *мл* сухого эфира (бурная р-ция), дополнительно кипятят (с обратным холодильником) 1,5 часа, отгоняют эфир и маслянистый остаток разбавляют небольшим кол-вом пентана; причем быстро выделяется кристаллич. N-I-N′-метил-N′-(β-диэтиламиноэтил)-II, т. пл. 68° (из пентана), хлоргидрат, т. пл. 186—187°. Описано также получение N-I-N-этил-N′-(β-диметиламиноэтил)-II (т. пл. 55°, хлоргидрад, т. пл. 174—175°); I-N′-изопропил-N′-(β-диметиламиноэтил)-II (т. пл. 79—80°); N-I-N′-*н*-пропил-N′-(β-диметиламино-этил)-II (т. пл. 81—82°); N-I-N′-этил-N′-(β-диэтиламиноэтил)-II (т. пл. 48°); N-I-N′-(β-диэтиламиноэтил)-II (т. пл. 130°); N-I-N′-(β-пирролидиноэтил)-, N-I-N′-(γ-диметиламинопропил)- и N-I-N′-*н*-пропил-N′-(β-диметиламинопропил)-II; N-(2,6-диметилфенил)-N′-изопропил-N′-(β-диметиламиноэтил)-II (т. пл. 89—90°) (в дальнейшем N-(2,6-диметилфенил — III), III-N′-*н*-пропил-N′-(β-диметиламиноэтил)-II (т. пл. 83—84°), III-N′-этил-N′-(β-диметиламиноэтил)-II (т. пл. 68—69°), III-N′-метил-N′-(β-диметиламиноэтил)-II (т. пл. 130°), III-N′-этил-N′-(β-диэтиламиноэтил)-II (т. пл. 55°), III-N′-метил-N′-(γ-морфолинопропил)-II, III-N′-(β-пиперидиноэтил)-II (т. пл. 158°), III-N′-метил-N′-(β-диэтиламиноэтил)-II (т. пл. 81,5—82°) и III-N′-(β-диэтиламиноэтил)-II (т. пл. 106°). Продукты оказывают значительно более сильное местное обезболивающее действие, чем ксилокаин; они стойки против слабых щелочей, благодаря чему применимы в р-рах для инъекций препаратов со слабощел. р-цией. С неогранич. и огранич. к-тами (HCl, HBr, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3SO_3H, яблочной, янтарной, винной, бензойной, фталевой) они образуют соли, растворяющиеся в воде с нейтр. р-цией.
Я. Кантор

55679 П. Способ получения аналептически активных соединений 2-аминоиндана. Рихтер, Шенк (Verfahren zur Herstellung von analeptisch wirksamen 2-Aminoindanverbindungen. Richter Helmer, Schenck Martin) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 940045, 8.03.56

При получении аналептически действующих соединений 2-аминоиндана (пат. ФРГ 936507, РЖХим, 1957, 24572) предлагается применение в качестве исходных в-в таких 3-инданонов, которые содержат в положении 1, вместо фенил-, фенилалкил-, или фенилалкоксигрупп, другие нефенильные заместители. Примеры. 8,8 *г* 1-метил-2-изонитрозоинданона-(3) (I) гидрируют в 50 *мл* метанольного р-ра NaOH (5 *г* NaOH в 5 *мл* воды и 90 *мл* метанола) в присутствии скелетного Ni при нормальных условиях, причем за 3,25 часа поглощается 0,9 моля H_2; дальнейшей обработкой получают хлоргидрат 1-метил-2-аминоинданола-(3) (II), т. пл. 234—236° (разл.); аналогично получают хлоргидрат II с выходом 96,8% гидрированием I в метанольном р-ре HCl и в метаноле в присутствии Pd/C-катализатора, активированного р-ром $PdCl_2$. Для получения HCl-1-метил-2-диметиламиноинданола-(3) (III) 4 *г* II (свободного основания) смешивают с 5,2 *г* 90%-ной HCOOH и 3,7 *г* 38%-ного р-ра CH_2O, нагревают 4 часа при 100° (выделяется CO_2) до образования прозрачного коричневатого р-ра; прибавляют 2 *мл* конц. HCl и упаривают в вакууме; остаток растворяют в горячей воде, обрабатывают обесцвечивающим углем, фильтруют, подщелачивают содой, выделяя основание III; хлоргидрат III, т. пл. 172—173°. Для получения 1-этил-2-аминоинданола (IV) 9,8 *г* этилинданона-(3) растворяют в 115 *мл* бзл., прибавляют 11 *г* 21,5%-ного эф. р-ра HCl и, при охлаждении, 6,8 *г* бутилнитрита и 30 *мл* эф., оставляют на ночь при 5°, отмывают HCl водой, причем выпадает 8 *г* 1-этил-2-изонитрозоинданона-(3) (V), т. пл. 121—122° (спекается при 119°), из маточника извлекают 1%-ным р-ром KOH дополнительное кол-во V, т. пл. 104—113°; 1 *г* V восстанавливают, как указано выше, в метаноле (поглощение H_2 80% теории) и получают 10,8 *г* IV, т. пл. 94—100°, после очистки 137—138°, хлоргидрат IV, т. пл. 199—200°. Для получения 1,1-диметил-2-аминоинданола-(3) (VI) нитрозируют (см. выше) 26,2 *г* 1,1-диметилинданона (3), изонитрозокетон извлекают 1%-ным р-ром KOH, K-соль кетоксима разлагают на холоду CO_2, получая 28 *г* сырого кетона, т. пл. 126—132°; 27,2 *г* последнего гидрируют в 600 *мл* метанола с 3 *г* скелетного Ni при 98 *ат* с постепенным повышением т-ры до 48°; через 45 мин. поглощается 3 моля H_2, получают 26 *г* хлоргидрата VI, т. пл. 223—224° (разл.). Для получения 1-пентил-2-аминоинданола-(3) (VII) 1-пентилинданон-(3) превращают в изонитрозокетон (т. пл. 84—85°), как в предыдущем примере, последний гидрируют при нормальных условиях до поглощения 90% теоретич. кол-ва H_2 и получают VII, т. пл. 105—105,5° (из гексана), HCl-VII, т. пл. 133—134°. Ю. Вендельштейн

55680 П. Способ получения терапевтически активных препаратов, содержащих соединения четвертичного аммония (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wirksamen Präparaten mit einem Gehalt an quartären Ammoniumverbindungen) [Kutiak & Co. Arzneimittelfabrik]. Австр. пат. 180360, 10.12.54 (нем.)

Вводят $(CH_3)_3N$ в р-цию обмена с эфирами HNO_2, напр. с этилнитритом, продукт р-ции растворяют в воде, получая р-р тетраэтиламмонийнитрита; последний применяют также в виде эмульсий или суспензий с маслами, жирами или глицерином; эмульсии и суспензии применяют как таковые или в виде мазей.

Ю. Вендельштейн

55681 П. Способ получения бисчетвертичных аммониевых соединений. Кайзер (Verfahren zur Herstellung von bisquaternären Ammoniumverbindungen. Kaiser Wilhelm) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 936395, 15.12.55

Соединения общей ф-лы Q′R′CONHR″NHCOR‴Q″ (Q′ и Q″ — одинаковые четвертичные аммониевые группы с общим числом атомов С от 6 до 14, R′ и R″ одинаковые алифатич. остатки, а R‴ — любой органич. остаток, причем R′, R″ и R‴ суммарно содержат 4—14 атомов С) получают переводом аминокарбоновых к-т или их ангидридов, эфиров или солей с аминами с помощью диамина в диамиды, содержащие 2 аминогруппы, которые обычным путем переводят в четвертичные группы, в частности, переводят ароматич. диамин с $ClCH_2COCl$ в диамид и далее обычным путем в дичетвертичное соединение или эфир аминоуксусной к-ты, содержащий третичные аминогруппы, вводят в р-цию с диамином и образующийся диамид переводят в четвертичное соединение. Так, 27 *г* *n*-фенилендиамина нагревают со 100 *г* бутилового эфира диэтиламиноуксусной к-ты при 180—210° при одновременном пропускании струи N_2 до прекращения выделения C_4H_9OH и перекристаллизовывают остаток из бзл. Взвесь 84 *г* полученного N,N′-*бис*-(диэтиламиноацетил)-*n*-фенилендиамина (т. пл. 151—152°) в 400 *г* бзл. обрабатывают при перемешивании 75 *г* CH_3J и после непродолжительного перемешивания при 40° отсасывают бисчетвертичную соль, которую, после обработки горячим CH_3OH, перекристаллизовывают из воды; т. пл. 235°. Аналогично получены: N,N′-*бис*-хлорацетил-*м*-фенилендиамин, т. пл. 214—215°, и его соль с $(C_2H_5)_3N$ (масло) и соль с $C_4H_9N(CH_3)_2$ (масло); N,N′-*бис*-(диэтиламиноацетил)-этилендамин, т. пл. 89—91°, йодметилат, т. пл. 210—211°; N,N′-*бис*-(диметиламиноацетил)-*м*-фенилендиамин, т. кип. 200—220°/0,5 *мм*, йодметилат, т. пл. 246—247° (разл.); N,N′-(диметиламиноацетил)-*n*-ксилилендиамин, т. пл. 137—139°, йодметилат, т. пл. 239—241° (разл.); *бис*-(диэтиламиноацетил)-тетраметилендиамин, т. пл. 60—61,5°, йодметилат 183—184°; N,N′-*бис*-(диэтиламиноацетил)-гексаметилендиамин, т. пл. 64—66°, йодметилат, т. пл. 130—132°. Получаемые бисчетвертичные соли обладают физиологич. действием, многие из них — действием кураре.

Я. Кантор

55682 П. Соль ди-(амидино-4′-фенокси)-1,5-пентана и способ ее получения. (Nouveau sel de di (amidino-4′ phenoxy) 1,5 pentane et son procédé de préparation.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1050956, 12.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3438 (нем.)]

Применяемую в терапии новую соль 1,5-ди-(4′-амидинофенокси)-пентана (I) получают р-цией обмена метансульфоната-I в водн. р-ре с Na-солью симм. производного мочевины *м*-аминобензоил-*м*-амино-*n*-метилбензоил-1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты («Сурамин»). Получаемая соль кристаллизуется с 30 молями воды.

Ю. Вендельштейн

55683 П. Способ получения солей третичных и четвертичных оснований этиленимина. Гассенмейер, Шустер (Verfahren zur Herstellung von Salzen tertiärer und quaternärer Äthyleniminbasen. Gassenmeier Ernst, Schuster Curt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. (In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 879695, 15.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6342 (нем.)]

Бактерицидные соли третичных и четвертичных оснований этиленимина общей ф-лы $(CH_2)—(CH_2)_4—C — CH_2NRR']R''$ (I), где R′— H или R, R — алкил, циклоалкил или аралкил, которые могут быть замещены окси-, карбонил-, нитро-, сульфогруппой или остатком эфира карбоновой к-ты, R″— Cl, Br, J или остаток H_2SO_4 или сульфокислоты, получают р-цией спироциклогексилэтиленимина (II) или его производных с избытком алкилирующих в-в общей ф-лы RR″, которые могут быть также бифункциональными, напр. 1,6-дихлоргексана, *n*-ксилилендихлорида. Р-цию можно вести при нагревании в бензоле, хлороформе, толуоле или CCl_4. Дальнейшей р-цией свободных оснований, образующихся при действии щелочей на указанные третичные соли, с подобными или другими соединениями типа RR″ получают четвертичные соли (I, причем R′— R могут быть одинаковыми или разными). Примеры. Из 222 ч. II и 258 ч. C_2H_5Cl на водяной бане с последующей обработкой щелочью получают основание N-этилспироциклогексилэтиленимина (III), т. кип. 80—82°/38 *мм*, масло, трудно растворимо в воде; из 32 ч. III и 26,5 ч. бензилхлорида получают хлоргидрат N-этил-N-бензилспироциклогексилэтиленимина, т. пл. 172°, легко растворим в воде, сильно бактерициден; хлоргидрат N-бензилспироциклогексилэтиленимина, т. пл. 109°, основание, т. кип. 155—160°/2 *мм*, масло; бромгидрат N-бензил-N-додецилспироциклогексилэтиленимина, т. пл. 228°; дихлоргидрат N,N′-этилен-*бис*-спирогексилэтиленимина, т. пл. 212°, основание, т. кип. 176—180°/1,5 *мм*; хлоргидрат этилен-*бис*-N,N′-бензилспироциклогексилэтиленимина, т. пл. выше 260° (разл.)

Ю. Вендельштейн

55684 П. Способ получения соединений 1-фенил-2-дихлорацетиламинопропандиола-1,3 (Verfahren zur Herstellung einer 1-Phenyl-2-dichloracetamidopropan-1,3-diol-verbindung.) [Parke, Davis & Co.]. Австр. пат. 180263; 25. 11. 54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4652—4653 (нем.)]

Терапевтические в-ва или промежуточные продукты для их синтеза—соединения 1-фенил-2-дихлорацетамидопропандиола-1,3 ф-лы $RC_6H_4CH(OH)CH(NHCOCHCl_2)—CH_2OH$ получают р-цией дихлорацетонитрила при $< 100°$ с аминодиолом ф-лы $RC_6H_4CH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$, где R — H, галоид, NO_2, низкомолекулярный алкоксил или фенильный остаток. Напр., D-(—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропан-диол-1,3 и дихлорацетонитрил размешивают 5 дней при 20° в смеси метанола и воды, причем образуется D-(—)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3, т. пл. 149—150°; в качестве побочного продукта образуется D-(—)-*трео*-2-дихлорметил-4-оксиметил-5-*n*-нитрофенил-Δ^2-оксазолин. Описаны также DL-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3, т. пл. 150°, DL-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3, т. пл. 172—173°, DL-*эритро*-1-фенил-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3, т. пл. 158—159°, DL-*трео*-1-(4′-дифенилил)-2-дихлорацетиламинопропандиол-1,3, т. пл. 149—150°.

Ю. Вендельштейн

55685 П. Способ превращения *эритро*-формы 1-фенил-(или нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 в соединения *трео*-формы. Каррара (Verfahren zur Umwandlung von 1-Phenyl-(oder Nitrophenyl)-2-amino-1, 3-propandiol der erythro — Form in Verbindungen der threo — Form. Carrara Gino) [Lepetit S. p. A.]. Пат. ФРГ 932613, 05.09.55

N-ацильные производные *эритро*-формы 1-фенил-(или нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 (I) обрабатывают

конц. H_2SO_4 для образования оксазолиновых соединений (2 часа при 50° или 12 час. при 20°), р-р разбавляют водой и кипятят (2 часа) до расщепления оксазолинового кольца и отщепления ацила, получая из кислого р-ра *трео*-форму I нейтр-цией $CaCO_3$, отделением $CaSO_4$, упариванием фильтрата и экстрагированием р-ра после подщелачивания органич. р-рителями, напр. этилацетатом или спиртом и удалением р-рителя. Пример. 20 *г* (*d*, *l*)-*эритро*-1-фенил-2-ацетиламинопропандиола-1,3 (т. пл. 107—108°) растворяют в 35 *мл* конц. H_2SO_4 и оставляют на 2 часа при 50° или на 12 час. при 18—22°, разбавляют водой до 500 *мл* и кипятят 2 часа; по охлаждении нейтрализуют $CaCO_3$, фильтруют выпавший $CaSO_4$, фильтрат подщелачивают после выпаривания в вакууме и экстрагируют этилацетатом или спиртом; после отгонки р-рителя получают 12 *г* *трео*-формы 1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 (75%), т. пл. 87—88°. Аналогично тот же продукт с выходом 73% получают из (*d*, *l*)-*эритро*-1-фенил-2-бензоиламинопропандиола-1,3 (т. пл. 157—158°) и (*d*, *l*)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиол, т. пл. 142—144°, с выходом 81%, из (*d*, *l*)-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетиламинопропандиола-1,3, т. пл. 193—195°. Ю. Вендельштейн

55686 П. Способ получения замещенных хлорпропанолов из оксазолинов. Ж а к о б, Г а й о, Р о б е р (Process for obtaining substituted chloropropanols from oxazolines. J a c o b R o b e r t M i c h e l, G a i l l i o t P a u l, R o b e r t J e a n) [Parke, Davis & Co.]. Пат. США 2727071, 13.12.55

Обработкой *трео*-формы 2-дихлорметил-4-*n*-нитрофенилоксиметил-Δ^2-оксазолина HCl в безводн. условиях при т-ре $\sim$20° получают *трео*-форму 2-дихлорацетиламино-1-*n*-нитрофенил-3-хлорпропанола-1. Ю.В.

55687 П. Способ получения циклических уретанов. Т р и ш м а н, Р е й т е р (Verfahren zur Herstellung von cyclischen Urethanen. T r i e s c h m a n n H a n s G e o r g, R e u t e r L o t h a r) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. «In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 883902, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4936—4937 (нем.)]

Из $COCl_2$ и аминоспиртов, содержащих $\geqslant$1 атома H в аминогруппе, в водн. р-ре в присутствии связывающих к-ту средств получают циклич. уретаны. Из 122 ч. моноэтаноламина, 160 ч. NaOH и 640 ч. воды при пропускании 222 ч. $COCl_2$ при 10° и извлечении тетрагидрофураном получают оксазолидон-2, т. пл. 88°. Также получают N-оксиэтилоксазолидон-2, т. кип. 161°/0,1 *мм*. В. Уфимцев

55688 П. Метод получения 4-аминоурацилов. М а к с у э л л III, С а л и в а р (Method of preparing 4-amino uracils. M a x w e l l III C h a r l e s E., S a l i v a r C h a r l e s J.) [Chas. Pfizer and Co., Inc.]. Пат. США 2715625, 16.08.55

Для улучшения способа получения 1,3-диметил-4-амино-5-нитрозоурацила приблизительно эквивалентные кол-ва диметилмочевины и циануксусной к-ты нагревают в $(CH_3CO)_2O$ с добавкой щел. катализатора конденсации. О. Магидсон

55689 П. 1-Карбобензоксипиперазины и способ их получения. Г о л д м а н, В и л ь я м с (l-carbobenzoxypiperazines and process of preparing same. G o l d m a n L e o n, W i l l i a m s R i c h a r d P.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2724713, 22.11.55

Патентуются соединения общей ф-лы: CH_2CH_2NR-$CH_2CH_2NCOOCH_2C_6H_5$ (кольцо), где R — низший алкил, бензил, циклогексил, а также их терапевтич. ценные соли с к-тами. Для их получения карбобензоксипиперазин обрабатывают низшими алифатич. альдегидами или бензальдегидом и циклогексаноном в присутствии восстановителей: HCOOH, H_2+ Pt, Zn + HCl. О. Магидсон

55690 П. Способ получения эфиров или амидов гетероциклических карбоновых кислот. Т и л ь ш (Verfahren zur Herstellung von Estern bzw. Amiden heterocyclischer Carbonsäuren. T h i e l s c h H e r b e r t). Пат. ГДР 9542, 7.04.55

Обрабатывают соли указанных к-т эквивалентным кол-вом $SOCl_2$ и полученный хлорангидрид превращают в сложный эфир или амид. К суспензии 81 вес. ч. тонкоизмельченной и высушенной K-соли никотиновой к-ты (I) в 200 объемн. ч. сухого CCl_4 при сильном размешивании при 20° по каплям приливают р-р 62,5 вес. ч. перегнанного $SOCl_2$ в 50 объемн. ч. сухого CCl_4, осторожно нагревают и кипятят до окончания выделения SO_2. К полученному р-ру хлорангидрида I приливают р-р 60,4 вес. ч. бензилового спирта в 50 объемн. ч. CCl_4 и кипятят до окончания выделения HCl, охлаждают до 0°, прибавляют 100 вес. ч. воды, а затем 20%-ный р-р NaOH и 50 вес. ч. льда. Полученный эфир переводят в CCl_4-р-р и перегонкой выделяют бензиловый эфир I, выход 78,5%, т. кип. 155—156° 1,1 *мм*. Аналогично из 32 вес. ч. K-соли I, 170 объемн. ч. CCl_4, 23,8 вес. ч. $SOCl_2$ и 15,5 вес. ч. бутилового спирта (18,9 ч. моноэтилового эфира этиленгликоля или 19,7 вес. ч. фенола) получают бутиловый эфир I, выход 78%, т. кип. 124—125°/2 *мм* (β-этоксиэтиловый эфир I, выход 78%, т. кип. 124—125°/2 *мм* или фениловый эфир I, выход 77%, т. кип. 158—159°/1 *мм*); из 29 вес. ч. Na-соли I, 125 объем. ч. CCl_4, 23,8 вес. ч. $SOCl_2$ и 36,5 вес. ч. $NH(C_2H_5)_2$— диэтиламид I, выход 81,5%, т. кип. 160—161°/13 *мм*. Получаемые сложные эфиры и амиды применяются в фармацевтич. практике. В. Уфимцев

55691 П. Триазины с лекарственными свойствами. Б е р н с т е й н, С п и ц м и л л е р (Triazine pharmaceuticals. B e r n s t e i n J a c k, S p i t z m i l l e r E r f v i n R.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2725379, 29.11.55

Патентуются производные триазина, содержащие в 2, 4 и 5 проложениях остатки общей ф-лы $(R)(R^3)$-$N(R^1)(R^2)(CH_2)_nR^4$, где каждый из R и R^1— алкил или оба вместе с связанными с ними атомами N образуют насыщ. гетероциклич. радикал, напр. пиперидин, морфолин или пирролидин; R^2— алкил или аралкил; R^4— O, S, NH или N—A(A—низш. алкил); R^3— фармакологически приемлемый анион и *n* — 1—7. Ю. Вендельштейн

55692 П. Производные 4-хлорфентиазина и способ их получения. З е м а н, Г р а н т (Derivatives of 4-chlorphenothiazine and method for preparing same. S e e m a n C a r l v o n, G r a n t G o r d o n A.) [Ayerst, McKenna, and Harrison, Ltd]. Канад. пат. 515179, 2.08.55

β-Диалкиламиноэтиловые эфиры 4-хлорфентиазинкарбоновой-10 к-ты (I; к-та = II) получают р-цией хлорангидрида II с β-диалкиламиноэтиловым спиртом в инертном р-рителе, в отсутствие воды. Нагреванием I с нетоксичными к-тами получают нетоксичные соли I. В. Уфимцев

55693 П. Основные алкоксиалкильные эфиры фентиазинкарбоновой-10 кислоты и способ их получения. З е м а н (Basic alkoxyalkyl esters of phenothiazine-10-carboxylic acid and process for preparing same. S e e m a n C a r l, v o n) [Ayerst, McKenna and Harrison, Ltd]. Канад. пат. 515180, 2.08.55

Указанные эфиры, содержащие при атоме N фентиазинового ядра группировку — COORORN-(R′R″) (R — C_{2-3} -алкилен с прямой или разветвлен-

ной цепью; R' и R'' — низший алкил с прямой или разветвленной цепью) получают р-цией, в отсутствие воды, хлорангидрида фентиазинкарбоновой-10 к-ты с алкоксиалканолами, замещ. основными группами, при нагревании. Нетоксичные соли этих эфиров получают обработкой их соответствующими к-тами. В. У.

55694 П. 1-Гидразиноизохинолины. Друэ (1-hydrazino-isoquinolines. Druey Jean) [Ciba Pharmaceutical Products Inc.]. Пат. США 2719158, 27.09.55

Патентуются 1-гидразиноизохинолины, содержащие в положении 1 в качестве единственного заместителя N,N-метиленгидразиновую группу, и соли этих изохинолинов с к-тами, применяемые в терапии. Ю. В.

55695 П. Способ концентрирования и получения в чистом состоянии глюкозидов, содержащих антрон, антрахинон и горчичное масло. Шульц (Verfahren zur Konzentrierung und Reindarstellung von Senföl-Anthron-, oder Anthrachinonglykosiden. Schultz Otto-Erich). Пат. ФРГ 934648, 3.11.55

Растворы или экстракты глюкозидов: горчичного масла (ГГМ), антрона (ГА) или антрахинона (ГАН), содержащие балластные примеси, обрабатывают анионообменными смолами (А), из которых извлекают адсорбированные глюкозиды, причем для ГГМ применяют слабоосновную, содержащую хлориды А, а для ГА и ГАН — сильноосновную, содержащую OH-группы. Для извлечения глюкозидов применяют воду или разб. или конц. спирты, напр. метанол (I) или спирт, с расчетом на получение 5—20%-ных вытяжек. Примеры. (1) Свежеприготовленную горячую 10%-ную водн. вытяжку из тонкоразмолотых семян *Sinapis nigra* пропускают через колонку с слабоосновной А в виде смолы, содержащей хлорид (15 *г* А при толщине слоя 2 *см* на вытяжку из 100 *г* семян), и промывают 0,1%-ным KOH до появления щел. р-ции в вытекающей жидкости. После упаривания элюата остаток обрабатывают I, фильтруют, удаляют I, остаток экстрагируют горячим пиридином, последний отгоняют в вакууме и кристаллизуют из 70%-ного спирта, получая синигрин, т. пл. 128°, выход 80% от содержащегося в семени. (2) Обезжиренные семена *Iberis amara* экстрагируют I, последний отгоняют, остаток обрабатывают водой, фильтруют, водн. р-р обрабатывают А, как в 1-м опыте, и получают новый ГГМ, белые иглы, т. пл. 142—144° (из 96%-ного сп.), выход 0,15 *г* из 100 *г* семян. (3) Аналогично, но с применением сильноосновной А и фракционированием элюатов получен ГА из листьев *Rheum undulatum*. Ю. Вендельштейн

55696 П. Способ получения алкалоидов спорыньи. Штейн, Шинске (Verfahren zur Gewinnung von Mutterkorn — Alkaloiden. Stein Alfred, Schinske Horst). Пат. ГДР 10059, 11.07.55

Для получения алкалоидов спорыньи из экстракта (ЭАС) в несмешивающемся с водой р-рителе (предпочтительно в хлорированных углеводородах) прибавляют смешивающийся с водой р-ритель, или к ЭАС в смешивающемся с водой р-рителе (предпочтительно в спиртах) прибавляют несмешивающийся с водой р-ритель, или к ЭАС в смеси смешивающегося и несмешивающегося с водой р-рителей прибавляют воду и подкисляют, напр. H_3PO_4. После разделения фаз водн. слой обрабатывают для получения концентрата, к которому прибавляют конц. р-р винной к-ты в спирте, и осаждают алкалоиды прибавлением эфира. 375 *кг Seceale cornutum contusum* смешивают с 20 *кг* конц. р-ра NH_3 и экстрагируют обычным способом хлороформом, хлористым метиленом и т. п.; ЭАС, содержащий алкалоиды и примеси, сгущают до 220 *кг* при т-ре ⩽50° одновременно освобождая от воды и щел. в-в (азеотропная перегонка), прибавляют избыток к-ты (напр., 80%-ной H_3PO_4), половинный объем метанола (I) и равный объем воды, причем тотчас происходит разделение фаз на верхний водно-I, содержащий алкалоиды, и нижний, содержащий примеси; разделение на слои происходит без образования обычных эмульсий. Верхний слой нейтрализуют NH_3 и экстрагируют в противотоке небольшим кол-вом хлористого метилена, получая ~20 *л* конечного концентрата, в котором определяют содержание алкалоидов и прибавляют избыток 50% винной к-ты в виде насыщ. р-ра в I, после чего при размешивании прибавляют эфир до прекращения выделения осадка. Сырой тартрат представляет собой аморфный, частично кристаллич. продукт. В вариантах примера сначала экстрагируют I, прибавляют хлороформ и воду, или экстрагируют смесью хлорированного углеводорода и спирта и прибавляют воду для разделения фаз. Ю. Вендельштейн

55697 П. Способ улучшения растворимости кофеина. Марквардт (Verfahren zur Verbesserung der Wasserlölichkeit des Caffeins. Marquardt Peter) [Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 900487, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7271 (нем.)]

Используют в качестве солюбилизатора аденозин. О. Магидсон

55698 П. Способ очистки и разделения витаминов группы B_{12} распределительной хроматографией на целлюлозе. Бернхауэр, Фридрих (Verfahren zur Reinigung und Trennung der Vitamine der B12 — Gruppe durch Verteilungschromatographie an Zellulose. Bernhauer Konrad, Friedrich Wilhelm) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 944216, 7.06.56

Доп. к пат. ФРГ 940369 (РЖХим, 1957, 52575) и 930651 (РЖХим, 1956, 79420), приводящим способы разделения витаминов группы B_{12} на целлюлозе с применением перхлоратов и *перв*-бутанола, найдено, что применение *втор*-бутанола (I), содержащего воду, ионы CN и насыщ. $KClO_4$, позволяет достигнуть полного хроматографич. разделения витаминов группы B_{12} на целлюлозе. Приблизительно 4 *г* целлюлозного порошка смешивают с 40 *мл* I (с 31% воды) и 0,08 *мл* 10%-ного р-ра HCN, заполняют трубку диам. 11,5 *мм* и высотой 65 *мм*, помещают в нее сухой витаминный препарат на кизельгуре, содержащий по ~1 *мг* этнокобаламина (II), витамина B_{12} (III), фактора III (IV) и псевдовитамина B_{12} (V), и вымывают компоненты смесью водн. I, содержащего в 1 *л* 1 *мл* 10%-ного р-ра HCN и насыщ. $KClO_4$. Вначале применяют I с 20% воды; после вымывания II, содержание воды в I повышают до 25% и после вымывания III — до насыщения. При разделении витаминов группы B_{12} методом хроматографии на бумаге (с применением того же р-рителя и $KClO_4$) найдены следующие значения R_f: III — 0,31, IV—0,24, II—0,18 и V—0,15. Приведены фото относительного положения пятен, определяющих значения R_f с $KClO_4$ и без него. А. Травин

55699 П. Способ получения биологически активных препаратов (витамина B_{12}). Ленс, Веймента (Process for the manufacture of biologically active preparations. Lens Jan, Wijmenga Harry G.) [N. V. Organon]. Канад. пат. 513975, 21.06.55

Витамин B_{12} вводят во взаимодействие с водн. экстрактом пищеварительного органа, содержащим связывающее витамин B_{12} в-во; продукт взаимодействия смешивают с низшими спиртами или кетонами при т-ре, не превышающей 0°, и отделяют образую-

шийся осадок от жидкости. В патенте оговорено получение упомянутого препарата любым другим близким хим. способом. Ю. Вендельштейн

55700 П. Витаминный препарат и способ его получения. Тансн, Мацек (Vitamin preparation and method of making same. Tansey Robert P., Macek Thomas J.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 516794, 20.09.55

Сухие устойчивые препараты с активностью витамина А содержат алкиларильный полиэфир спирта (I), ацетат витамина А (II), бутилированный оксианизол (III), аскорбиновую к-ту, аскорбилпальмитат (IV), и α-токоферол (V). В примерах приведены составы из (в вес. ч.) 635 **I**, 350 **II**, 5 **III**, 5 **IV** и 5 **V**, и 485 **I**, 350 **II**, 5 **III**, 5 **IV**, 5 **V** и 150 монопальмитата сорбитана. Ю. Вендельштейн

55701 П. Пектиновые соединения АКТГ. Джонсон (ACTH pectic compounds. Johnson Richard H.) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 513596, 7.06.55

Для очистки АКТГ последний смешивают с пектиновым соединением, содержащим 0—10% метилового эфира, и осаждают пектинат АКТГ подкислением р-ром к-ты с pH $<1{,}5$ до pH смеси 2,5—5,5 и отделяют пектинат АКТГ от последней. В частном случае патентуется получение пектината АКТГ, состоящего из пектата АКТГ и пектината АКТГ, содержащего $<10\%$ метилового эфира. Ю. Вендельштейн

55702 П. Ферментный препарат лактазы. Морган (Lactase enzyme preparation. Morgan Elliott R.) [National Dairy Research Labs, Inc.]. Пат. США 2715601, 16.08.55

Для получения указанного препарата лактазы (I), не содержащего зимазы, дрожжи, способные продуцировать I, обрабатывают 1,5—3,6-кратным кол-вом спирта и после того, как большинство клеток утратит свою жизнеспособность, препарат высушивают. А. Травин

55703 П. Получение стероидов. Гидрирование стероидов (Steroid production. Hydrogenation of steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 722984, 2.02.55; 738311, 12.10.55

По пат. 738311, гидрируют двойную связь в $\Delta^{4,5}$-стероидах в присутствии катализатора Pd на носителе из карбонатов или окисей Zn, Cd, Hg или из смеси их. Для приготовления катализатора прибавляют избыток разб. водн. р-ра карбоната щел. металла к теплому водн. р-ру хлорида или другой водорастворимой соли Zn, Cd, Hg; образовавшийся осадок карбоната смешивают с водн. р-ром $PdCl_2$ и формалина или другого низшего алифатич. альдегида и смесь нагревают при 60°, подщелачивают до pH9, промывают и высушивают при 210°. Даны детали приготовления Pd на $ZnCO_3$-ZnO и $CdCO_3$. По пат. 722984, указано также применение амберлита в качестве носителя. О. Магидсон

55704 П. 17-оксипроизводные стероидного ряда. Рушиг, Фрич, Шмидт-Томе, Хеде (17-hydroxy compounds of the steroid series. Ruschig Heinrich, Fritsch Werner, Schmidt—Thomé Josef, Haede Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius& Bruning]. Пат. США 2731461, 17.01.56

Указанные в-ва получают по схеме: $RC_{(17)}—C(=NH)CH_3 \rightarrow RC_{(17)}=C(NHCOR')CH_3 \rightarrow O(R)C_{(17)}—C(NHCOR')CH_3 \rightarrow RC_{(17)}(OH)COCH_3$ ($RC_{(17)}$ — стероидный радикал). Исходными в-вами могут служить Δ^5-прегненол-(3)-, 3-формоксипрегнен-(5)-, 3-ацетоксипрегнан-, ацетокси-*алло*-прегнан-, 3,11-диоксипрегнен-(5)-, 3-ацетокси-11-оксопрегнен-(5)-, 3,11-диоксопрегнен-(4)-20-кетимины и подобные им соединения, а также 7- или 12-оксипроизводные, получаемые методом Курциуса из желчных к-т и превращаемые в кетимины методом, описанным в герм. патентах 693351 и 713193. Для ацилирования кетиминов применяют ангидриды и хлорангидриды органич. к-т. (R' — CH_3 (I), C_2H_5, C_6H_5 и др.), а также $CH_3C(=CH_2)CH_2OCOCH_3$ (II) и $CH_2=CO$. Превращение 20-ен-ациламинов в соответствующие эпоксисоединения осуществляют при помощи органич. надкислот, гидролиз — при помощи разб р-ров щелочей. Смесь 1,65 *г* Δ^5-прегненол-(3)-хлорамино-(20)-ацетата и р-ра C_2H_5ONa (из 0,9 *г* Na и 68 *мл* спирта) кипятят 40 мин., по охлаждении пропускают сухой HCl до кислой р-ции на конго, прибавляют р-р C_2H_5ONa до щел. р-ции, упаривают в вакууме (под N_2) досуха остаток кипятят с 100 *мл* C_6H_6, фильтруют и упаривают досуха, в вакууме (под N_2); получают Δ^5-прегненолон-(3)-20-кетимин, выход 1,16 *г*, т. пл. 178° (здесь и далее по Кофлеру). Аналогично получают другие кетимины. К р-ру CH_3ONa (из 0,55 *г* Na и 42 *мл* CH_3OH) прибавляют 1 *г* *алло*-прегнанол-(3)-хлорамина-20, кипятят 45 мин., отгоняют избыток спирта в вакууме, осторожно прибавляют 15 *мл* **I** (ангидрид) и кипятят 75 мин.; получают смесь *цис*- и *транс*-изомеров $\Delta^{17(20)}$-*алло*-прегненол-(3)-ацетиламино-(20)-ацетата (**III**), выход 1,03 *г*, т. пл. 165—170° (неочищ.). Аналогично получают другие енацетиламины. Охлажденный до 0° р-р 0,2 *г* **III** в 16 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* толуола обрабатывают р-ром 83 *мг* (в оригинале 83 *г*) надбензойной к-ты в 0,75 *мл* C_6H_6, оставляют на 35 мин. при 0° и извлекают эфиром; получают 17,20-эпокси-*алло*-прегнанол-(3)-ацетиламино-(20)-ацетат (**IV**), выход 135 *мг* (неочищ.), т. пл. 155—160° (после промывания ацетоном). Р-р 0,12 *г* неочищ. **IV** в 8 *мл* CH_3OH кипятят 1 час с 4 *мл* 0,3 н. р-ра NaOH, нейтрализуют CH_3COOH и обрабатывают водой; получают 17-α-окси-*алло*-прегнанолон (**V**), выход 80 *мг* (неочищ.), т. пл. 254° (неиспр., из лед. CH_3COOH). Р-р 1,06 *г* Δ^5-прегненол-(3)-он-(20)-кетимина в 20 *мл* пиридина обрабатывают 7,5 *мл* **I**, оставляют на 16 час. при $\sim 20°$, размешивают с лед. водой и оставляют стоять; получают $\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-(3)-ацетиламиноацетат (**VI**), выход 0,75 *г*, т. кип. 210—220°/0,001 *мм*, т. пл. 149—153° (из циклогексана). Смесь 2,5 *г* **VI**, 25 *мл* **I**, 25 *мл* **II** и 1,25 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 3 часа, выливают в лед. воду, размешивают 3-часа, извлекают эфиром и хроматографируют; получают $\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-(3)-диацетиламино-(20)-ацетат (**VII**), выход 0,85 *г*, т. пл. 151—153° (из CH_3OH). Смесь 4.69 *г* Δ^5-прегненол-(3)-хлорамино-(20)-ацетата и C_2H_5ONa (из 2,57 *г* Na и 195 *мл* спирта) упаривают досуха, прибавляют 68 *мл* **I**, нагревают до кипения, отгоняют CH_3COOH и этилацетат, кипятят 1 час и обрабатывают, как указано для **VI**; получают **VII**, выход 3.2 *г* т. пл. 179—182° (последовательно из циклогексана и CH_3OH); различие в т. пл. **VII**, полученного двумя способами, обусловлено, по-видимому, *цис-транс*-изомерией. К р-ру 442 *мг* **VII** и 140 *мг* безводн. CH_3COONa 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют каплями при размешивании 160 *мг* Br_2 в 2,5 *мл* лед. CH_3COOH, через несколько минут размешивают с 100 *мл* воды, осадок растворяют в ацетоне и обрабатывают водой; получают 5,6-дибром-$\Delta^{17(20)}$-прегненол-(3)-диацетиламино-(20)-ацетат, выход 0,4 *г*, т. пл. 180—196° (разл.). Смесь 0,28 *г* **VI**, 10 *мл* CH_3OH и р-ра 0,13 *г* K_2CO_3 в 2,2 *мл* воды кипятят 105 мин. и выливают в воду; получают $\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-(3)-ацетиламин-20 (**VIII**), выход 0,19 *г*, т. пл. 240—260° (разл. из ацетона); аналогично из 0,5 *г* **VI** получают 0,24 *г* **VII**. Р-р 0,4 *г* **VIII** в 90 *мл* горячего толуола обрабатывают 23 *мл* циклогексанона, отгоняют ~ 12 *мл* смеси, прибавляют р-р 0,8 *г* изопропилата Al в 5 *мл* толуола, кипятят 130 мин., прибавляют 1,3 *мл*

CH_3COOH и 3 *мл* толуола, отгоняют с паром 2 часа и извлекают эфиром; получают смесь *цис-* и *транс-*изомеров $\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиенон-(3)-ацетиламина-(20) (**IX**), выход 0,3 *г*, т. пл. 173—180° (из смеси ацетон-петр.эф.), $[\alpha]^{20} D + 99° \pm 4°$ (в сп.). Из 0,26 *г* **IX** в условиях, близких к описанным для **IV**, получают 0,124 *г* 17,20-эпокси Δ^4-прегненон-(3)-ацетиламина-(20) (**X**), т. пл. 146—149° (разл., из ацетона). Смесь 0,1 *г* **X**, 12 *мл* CH_3OH и 3 *мл* 0,3 н. р-ра $NaOH$ кипятят в атмосфере N_2 1 час и обрабатывают, как указано для **V**; получают 17α-оксипрогестерон, выход 64 *мг*, т. пл. 205—209° (неиспр., из ацетона). А. Травин

55705 П. Способ получения 7(8)-или 8(9)-непредельных 11-кетостероидов. Ветштейн, Хейслер (Verfahren zur Herstellung von in 7(8)-Stellung ungesättigten 11-Ketosteroiden bzm. von in 8(9)-Stellung ungesättigten 11-Ketosteroiden. Wettstein Albert, Heusler Karl) [Ciba A.-G.] Пат. ФРГ 940587, 22.03.56

Предложен способ получения $\Delta^{7(8)}$-кетостероидов действием BF_3 в присутствии эфира (**I**) или диоксана (**II**) на $\Delta^{7(8)}$-9,11-эпоксипроизводные холестана, прегнана и андростана, содержащие в положении 3 свободную или функционально-связанную окси- или оксогруппу. Получаемые при этом $\Delta^{7(8)}$-11-кето-9β-стероиды при обработке минер. к-тами или органич. сульфокислотами превращаются в $\Delta^{8(9)}$-11-кетостероиды. К-ру 2 *г* 3β-ацетокси-9,11-α-эпокси-7(8),22(23)-эргостадиена (**III**) в 80 *мл* абс. **I** прибавляют 0,4 *мл* свежеперегнанного комплексного соединения BF_3 с **I** (**IV**), выдерживают 24 часа при ~20°, выливают при размешивании в смесь 40 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$ и 120 *мл* воды, отделяют осадок, растворяют его в смеси 50 *мл* ацетона и 30 *мл* **I**, упаривают до начала кристаллизации и охлаждают до —10°; получают 3β-ацетокси-11-кето-7 (8), 22(23)-9β-эргостадиен (**V**), выход 1,9 *г*, т. пл. 145—147°, $[\alpha] D -144°$ (в хлф.); **V** получают также из **III** в присутствии **I** вместо **II**. В аналогичных условиях получают: из 0,5 *г* 3β, 17β-диацетокси-9,11α-эпокси-7(8)-андростена 0,5 *г* 3β, 17β-диацетокси-11-кето-7(8)-9β-андростена(**VI**), т. пл. 146—149° (из водн. ацетона и эф.), $[\alpha] D -175°$ (хлф.), и из 0,5 *г* 3β-ацетокси-9,10-эпокси-7(8)-холестена 0,51 *г* (неочищ.) 3β-ацетокси-11-кето-7(8)-9β-холестена (**VII**), т. пл. 111—113° (из ацетона и смеси эф.-CH_3OH), $[\alpha] D - 133°$ (в хлф). Р-р 1,35 *г* неочищ. **V** в 100 *мл* свежеперегнанного абс. **II** смешивают с р-ром 1 *мл* конц. H_2SO_4 в 10 *мл* абс. **II**, выдерживают 4 часа при ~20°, прибавляют р-р 4 *г* $NaHCO_3$ в 200 *мл* воды, оставляют на 2 часа при 0°, отделяют осадок, промывают его водой, растворяют в C_6H_6, высушивают и упаривают в вакууме, остаток растворяют в 27 *мл* горячего спирта, выдерживают 14 час. при ~20°, фильтруют и упаривают; получают 3β-ацетокси-11-кето-8(9), 22(23)-9β-эргостадиен (**VIII**), выход 1,35 (неочищ.). т пл. 131—131.5°, $[\alpha] D +112°$ (в хлф.). Описано также получение **VIII** из **V** в присутствии **I** (вместо **II**), с n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (вместо H_2SO_4) с HCl (газ) в среде $CHCl_3$, а также с лед. CH_3COOH и с лед. CH_3COOH и Zn или $(CH_3COO)_2Zn$. В аналогичных условиях получают: из 0,25 *г* **VI** 0,25 *г* 3β, 17β-диацетокси-11-кето-8(9)-андростена, т. пл. 177.5—179° (из CH_3OH), $[\alpha] D +93°$ (в хлф.); из **VII** — 3β-ацетокси-11-кето-8(9)-холестен, т. пл. 104—106° (из CH_3OH), $[\alpha] D +126°$ (в хлф.). А. Травин

55706 П. Выделение эргостерина. Фини (Recovery of ergosterol. Feeney Robert J.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2730536, 10.01.56

Мицеллий, получаемый при ферментации, напр. вида *Aspergillus niger*, производящего лимонную к-ту, или вида *Penicillium chrysogenum*, экстрагируют для выделения эргостерина (**I**) низшим алифатич. спиртом, частично смешивающимся с водой при повышенной т-ре (от 50° до т-ры кипения смеси), спиртовый экстракт нейтрализуют, концентрируют в присутствии воды, влажный конц. экстракт последовательно промывают водой, разб. минер. к-той и умеренно щел. р-ром, прибавляют воду до резкого расслаивания органич. и водн. фазы, смесь нагревают с едкой щелочью, напр. водн. р-ром KOH, для омыления связанных стеринов, отделяют органич. фазу, концентрируют до получения безводн. концентрата в органич. р-рителе, отделяют от выделившихся примесей и насыщают сухой фильтрат водой, причем из влажного р-рителя выпадает **I**. Примеры. 1500 *г* мицеллия *Aspergillus niger* из произ-ва лимонной к-ты с влажностью 80% размешивают с 3 *л* влажного бутанола (**II**), нагревают в течение 1 часа (94—100°), фильтруют, экстракцию повторяют дважды в тех же условиях, объединенные фильтраты (~10 *л*) концентрируют в вакууме при непрерывном медленном добавлении воды до объема оставшегося р-рителя ~1 *л*, прибавляют 1 *л* воды и 15 *г* KOH, смесь нагревают 1 час (~94°), бутанольную фазу отделяют и промывают дважды по 500 *мл* воды, концентрируют в вакууме до ~160 *мл*, осажденные смолистые примеси фильтруют, промывают **II**, фильтраты (~170 *мл*), обрабатывают 34 *мл* воды, нагревают и медленно охлаждают; после стояния в течение ночи в холодильнике выделившийся **I** фильтруют, промывают **II** и сушат, получая 4,1 *г* **I**, содержащего ~90% чистого **I** (определено спектрофотометрически) и не содержащего других стеринов, кроме **I**. Из маточников **II** получают еще немного **I**. Продукт можно очистить кристаллизацией или прибавить к следующей порции экстракта мицеллия. Для обработки 1,5 *кг* влажного мицеллия, полученного глубинной ферментацией *Penicillium chrysogenum*, экстрагируют 3 порциями по 3 *л* влажного **II**, содержащего по 5 *г* KOH, далее обрабатывают аналогично предыдущему и получают 1,2 *г* кристаллич. **I**. Ю. Вендельштейн

55707 П. Способ получения 11 α-окси-6-дегидропрогестерона. Меррей, Питерсон (Verfahren zur Herstellung von 11 α-oxy-dehydroprogesteron. Murray Herbert Charles, Peterson Darey Harold) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 937054, 29.12.55

Обрабатывают штаммом грибов *Mucorales (Rhizopus nigricans* или *R. arrhizus)*, обладающим окисляющим действием, или же окислительным ферментом, выделенным из данных грибов стероид 6-дегидропрогестерон с последующим отделением 1 α-окси-6-дегидропрогестерона (**I**) обычным способом, напр., экстракцией согласно патенту 936207 (РЖХим, 1957, 35711). **I** испытан с положительным результатом на животных с сахарной болезнью. **I** является также ценным полупродуктом для синтеза кортизона и других стероидов с атомом кислорода в положении 11. Пример: 20 *г* ферментативной вытяжки лактальбумина (торговое название «эдамин»), 3 *г* кукурузного экстракта и 50 *г* технич. декстрозы разбавляют водопроводной водой до 1 *л* и доводят pH р-ра до 4,3—4,5. 4 *л* этого р-ра заражают после стерилизации *Rhizopus nigricans* и аэрируют при перемешивании 24 часа при 28°, так чтобы поглощение кислорода в час соответствовало поглощению 6,3—7 ммолей O_2 на 1 *л* Na_2SO_3. В этой питательной среде суспендируют 2 *г* 6-дегидропрогестерона (т. пл. 143—146,5°) в 50 *мл* ацетона. Еще через 24 часа аэрации мицеллий отделяют фильтрованием, дважды промывают равными объемами ацетона и дважды экстрагируют равными объемами хлористого метилена (**II**). Оба экстракта объединяют с фильтратом, экстрагируют **II**, экстракт промывают 2%-ным вод. р-ром $NaHCO_3$, затем равным объемом воды. После сушки экстракта безводн. Na_2SO_4 (3—5 *г* на 1 *л*) и фильтрования отгоняют р-ритель.

Остаток растворяют в малом кол-ве II, фильтруют и II упаривают. Выпавшие кристаллы сушат и 4 раза промывают по 10 *мл* эфира. В-во растворяют в 200 *мл* бензола, хроматографируют (100 *г* глинозема, промытого HCl и 4 часа нагретого при 120°). Для элюирования употребляют по 200 *мл* следующих р-рителей: бензол (III), III + 5% эфира (IV), III + 10% IV, III + 50% IV (2 раза), IV, IV + 5% хлороформа (V), IV + 10% V, IV + 50% V (2 раза), V, V + + 5% ацетона. Фракцию, содержащую кристаллы (2,181 *г*), растворяют в 10 *мл* ацетона, фильтруют и на водяной бане упаривают до 6 *мл*. Оставляют на 1 час при ~20° и получают 415 *мг* кристаллов, т. пл. 143—157°. Из маточных р-ров выделяют еще 281 *мг* этого в-ва, растворяют в 2 *мл* ацетона, прибавляют 2 *мл* петр. эфира, т. кип. 60—71°, и получают 480 *мг* кристаллов с т. пл. 152—157°. Охлаждением маточного р-ра получают еще 76 *мг* в-ва с т. пл. 143—158°. Р-р 1,252 *г* в-ва с т. пл. 143—158° в 4 *мл* II перемешивают с 0,1 *г* силиката Mg («магнезол») и фильтруют. Остаток 3 раза промывают по 1 *мл* II, присоединяя промывные жидкости к основному фильтрату; упаривают на водяной бане до 2 *мл*, приливают 4 *мл* эфира. После стояния в течение 1 часа при 20° выпадает 1,074 *г* кристаллов с т. пл. 155—158°, которые отделяют фильтрованием. Перекристаллизовывают из 5 *мл* кипящего метанола, охлаждают 2 дня при 4°. Получают 456 *мг* в-ва с т. пл. 160—162°. Перекристаллизовывают из 3 *мл* горячего метанола: Получают 213 *мг* I, т. пл. 160—162°, $\lambda_{макс} = 286$, $\varepsilon = 20{,}291$ (95% C_2H_5OH); $[\alpha]D^{24}$ +111° (c=1,063 в хлф.). Гидрированием двойных связей в I с последующим окислением 11-OH-группы в CO-группу получают 3,11,20-прегнантрион. Л. Михельсон

55708 П. Способ получения 6 β, 17α-диоксипрогестерона. Меррей, Питерсон (Verfahren zur Herstellung von 6β, 17α-Dioxyprogesteron. Murray Herbert Charles, Peterson Durey Harold) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 937055, 29.12.55

Исходный стероид окисляют штаммом гриба из рода *Mucorales* (*Rhizopus arrhizus* или *R. nigricans*] или же выделенным из грибов этого вида окислительным ферментом, с последующим отделением полученного 6β-17α-диоксипрогестерона обычным способом, напр., экстракцией согласно пат. 936207 (РЖХим, 1957, 35711). Пример: готовят питательный р-р из 5 *мл* кукурузного экстракта, 20 *г* лактальбуминовой вытяжки из 50 *мг* декстрозы (торговое название «церелоза») на 1 *л* водопроводной воды; доводят pH р-ра до 5,5—5,9. К 10 *мл* этого р-ра, содержащего культуру. *R. arrhizus*, выдержанную 32—48 час. при 20° и в условиях аэрации (при продувании воздухом), прибавляют 2 *мг* 17α-оксипрогестерона в 0,1 *мл* ацетона. Культуру оставляют стоять 44 часа при ~ 20° с аэрацией. Экстрагируют дихлорэтиленом; экстракт промывают 2%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой; сушат на безводн. Na_2SO_4 и отгоняют р-ритель в вакууме. Остаток с помощью хроматографии на бумаге по методу Цаффарони (Zaffaroni, Science, 1949, **110**, 442; 1950, **111**, 6) разделяют на 6β, 17α-диоксипрогестерон и 11,17-диоксипрогестерон. Л. Михельсон

55709 П. Способ обогащения веществ с антибиотической и, особенно, с противотуберкулезной активностью. Хессе, Рудольф, Ренкхофф, Имхаузен (Verfahren zur Anreicherung antibiotisch, insbesondere tuberkulocid wirksamer Stoffe. Hesse Erich, Rudolph Walter, Renckhoff Gustav, Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927652, 12.05.55

Во изменение способа, приведенного в пат. ФРГ 923739 (РЖХим, 1957, 35728), авторы нашли способ получения значительно более чистых и содержащих активное начало в более высоких конц-иях экстрактов бактерий *Coli* (БК). Полученные из БК с помощью р-рителей липоидов экстракты (Э) или сами БК обрабатывают одновременно содержащими воду органич. р-рителями и нерастворимыми в них безводн. р-рителями и выделяют из последних активные в-ва. Последние можно выделять также из водн. или водно-спиртовых щел. вытяжек из БК или экстрактов из них, освобожденных от в-в, растворимых в слабо растворяющих липоиды р-рителях. Дальнейшее обогащение осуществляют кристаллизацией из экстрактов (в ацетоне или петр. эф.) балластных высокомолекулярных жирных к-т (особенно пальмитиновой) при т-ре ниже 0°. Примеры. 1000 *г* пасты *E. Coli*, отделенной центрифугированием от питательной среды и содержащей 26% сухого в-ва, суспендируют в 5 *л* метанола и экстрагируют 24 часа петр. эфиром, экстракт сгущают до 150—250 *мл* и обрабатывают 5%-ным р-ром NaOH в 60%-ном спирте; щел. вытяжку подкисляют HCl-к-той и взбалтывают с петр. эфиром или эфиром. После высушивания и удаления эфира получают ~ 3 *г* масла, частично кристаллизующегося при стоянии. Масло растворяют в петр. эфире, охлаждают до —10°, фильтруют выпавшие кристаллы, фильтрат охлаждают до —30° и вновь отфильтровывают. Маточник дает после отгонки петр. эфира ~0,5 *г* желтого масла, проявляющего бактерицидные свойства при разведении 1 : 20 000. В другом примере 1000 *г* пасты *E. coli* размешивают с 2 *кг* 75%-ного метанола (содержание воды в смеси ~50%), центрифугируют, промывают 1 *л* 50%-ного метанола, промытую пасту размешивают с 1 *л* 1%-ного р-ра NaOH в 50%-ном метаноле, отделяют, повторно дважды обрабатывают по 500 *мл* щел. водн. метанола, последний удаляют отгонкой в вакууме, остаток подкисляют и извлекают выделившиеся к-ты эфиром, сушат, отгоняют эфир и получают 2—3 *г* частично кристаллизующегося масла, которое можно обогатить по методу, приведенному в предыдущем примере. Ю. Вендельштейн

55710 П. Способ получения солей пенициллина. Фонкеннель, Шёнхёфер (Verfahren zur Herstellung von Penicillinsalzen. Vonkennel Josef, Schönhöfer Fritz). Пат. ФРГ 940830, 29.03.56

Соли пенициллина (I), трудно растворимые в воде и обладающие длительным действием, получают р-цией I с N-(алкиламиноалкил)-фентиазинами, содержащими атом Cl в положении 3 фентиазинового кольца, или солей указанных оснований с солями I. Патентуемые соли могут содержать небольшой избыток одного или другого компонента и имеют преимущество перед соответствующими производными фентиазина, не содержащими атома Cl в кольце. Примеры. (1) 0,3 *г* Na-I-*g* растворяют в 15 *мл* лед. воды и прибавляют р-р 0,3 *г* хлоргидрата N-(3-диметиламинопропил)-3-хлорфентиазина (II) в 12 *мл* воды при размешивании, причем осаждается вязкий гель, с которого сливают жидкость, промывают 10 *мл* лед. воды и удаляют воду в высоком вакууме, получая кристаллич. порошок с т. пл. 82°, трудно растворимый в воде, растворимый в спирте, ацетоне, тетрагидрофуране, монометиловом эфире дигликоля, бензоле и хлористом метилене. То же в-во получают из основания фентиазина и свободного I в эфирном р-ре; (2) 3,2 *г* основания II в 100 *мл* эфира смешивают с р-ром 3,5 *г* р-ра I-V в 40 *мл* хлористого метилена, р-рители удаляют в вакууме при низкой т-ре и получают продукт с т. разл. ~75°, трудно растворимый в воде, петр. эфире и ксилоле и растворимый в упомянутых

выше р-рителях и в метаноле, этиленгликоле и диоксане. Ю. Вендельштейн

55711 П. Кристаллы прокаинпенициллина (Procaine penicillin crystals) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 730249, 18.05.55

Указанные кристаллы с повышенной устойчивостью, применяемые в качестве добавок к кормам для животных, получают кристаллизацией прокаинпенициллина при 20—30° и выдерживают при этой т-ре до образования кристаллов длиной свыше 300 μ. Ю. Вендельштейн

55712 П. Способ ферментации. Швейгер (Procédé de fermentation. Schweiger Leonard B.) [Miles Lab. Inc.]. Франц. пат. 1090297, 29.03.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 3, 551 (франц.)]

При глубинной ферментации штаммов *Aspergillus niger* для подавления развития *Penicillium* вносят в ферментационную среду ~0,5—7,5% иона меди по отношению к ферментационной среде. О. Магидсон

55713 П. Способ получения средства для лечения рака. Готшальк (Verfahren zur Herstellung eines Krebstherapeutikums. Gottschalk Friedrich) [Wissenschaftliche Station fur Brauerei in Munchen e. V.]. Пат. ФРГ 941151, 5.04.56

Выращивают особые виды дрожжей, приспособленные к т-ре и pH крови и обогащенные активными в-вами, микроэлементами, радиоактивными изотопами и белком сыворотки, промывают физиологич. р-ром NaCl (ФР), живые клетки суспендируют в ФР, получая суспензию определенной терапевтич. активности и разливают по ампулам в стерильных условиях. Препарат разрушает клетки опухоли, восстанавливая тимонуклеиновую к-ту ядра клетки новообразования, совершенно не затрагивая нормальных клеток тела. Пример: питательную среду из 100 *мл* сусла верхового брожения, 25 *мл* 50%-ного р-ра $MgSO_4$, 2 *мл* 10%-ного р-ра $MnCl_2$, 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $CoSO_4$, 2 *мл* р-ра лактофлавина (1 *мг/мл*), 4 *мл* р-ра анейрина (1 *мг/мл*) и 15 *мл* белка сыворотки, с pH 7,2, заражают культурой дрожжей, приспособленных к т-ре крови, видов *Saccharomyces cerevisiae* и *ellipsoideus*, напр. *Carlsbergensis*, *Saaz*, *Bordeaux*, прессованными дрожжами М, а также *Schizosaccharomycles Pombe* и ферментируют при 37° до желаемого обогащения, отделяют в стерильных условиях, промывают ФР и суспендируют в ФР из расчета ~$4 \cdot 10^7$ клеток в 1 *мл*. Выращивание можно проводить при одновременном облучении. Ю. Вендельштейн

55714 П. Способ приготовления *d*, *l*-хлорамфеникола и аналогичных продуктов. Шорм, Гут (Zpšsob přípravy d, l-chloramfenikolu a analogických produktů. Šorm František, Gut Jiří). Чехосл. пат 84414, 1.12.55

n-Нитро-α-аминоацетофенонхлоргидрат действием дихлорацетилхлорида переводят в инертном р-рителе в *n*-нитро-α-дихлорацетиламиноацетофенон. Последний с CH_2O в водно-щел. среде переводят в *n*-нитро-α-дихлорацетиламино-3-оксипропиофенон, и далее восстановлением в *d*, *l*-*трео*-1-(*n*-нитрофенил)-2-дихлорацетиламино-1,3-пропандиол (*d*, *l*-хлорамфеникол). 1 моль хлоргидрата *n*-нитро-α-аминоацетофенона нагревают в сухом бензоле с 1,1 моля дихлорацетилхлорида до полного растворения (примерно 6—8 час.). Смесь фильтруют в горячем состоянии; охлаждают и отделяют ацетилпроизводное. Выпариванием маточного р-ра получают остальное производное выход 90—95%, т. пл. 144°; продукт можно прямо использовать для дальнейших операций. 50 *г* *n*-нитро-α-дихлорацетиламиноацетофенона растворяют в 250 *мл* спирта, к р-ру добавляют 50 *мл* 40%-ного водн. формалина и 0,5 *г* Na_2CO_3. Смесь перемешивают при 20° до получения прозрачного р-ра (примерно 1—2 часа). После разбавления реакционной смеси 1000 *мл* воды, выпадают кристаллы, т. пл. 121° (из сп.), выход 68%. 20 *г* изопропилата алюминия с 200 *мл* сухого изопропанола (I) нагревают до кипения и постепенно приливают р-р 20 *г* *n*-нитро-α-дихлорацетиламинооксипропиофенона в нужном кол-ве I. Одновременном при пониженном давлении отгоняют смесь I с ацетоном. После отгонки всего I остаток кипятят 10 мин. с небольшим кол-вом воды и сырой хлорамфеникол экстрагируют эфиром или добавляют р-р винной к-ты и фильтруют продукт. Сырой хлорамфеникол кристаллизуют из воды с добавкой карборафина, т. пл. 150—151°, выход 50%. Б. Адамец

55715 П. Диамино- и замещенные даминотетраоксициклогексаны. Пек (Diamino and substituted diamino tetrahydroxycyclohexanes. Peck Robert L.) [Merck and Co., Inc.]. Канадск. пат. 510371, 510372, 22.02.55

По пат. 510371, способ получения диамино- и замещ. диаминотетраоксициклогексанов основан на обработке хлоргидрата стрептомицина минер. к-той в р-рителе: воде, низших алифатич. спиртах или в смеси воды с данными спиртами. Образуется бигуанидотетраоксициклогексан, стрептидин. Кислую соль стрептидина нагревают в разб. водно-щел. р-ре ~1 часа. Получают дикарбамидотетраоксициклогексан, стрептомочевину, которую нагревают в разб. водно-щел. р-ре продолжительное время, пока не выделяется 2 моля NH_3 и 2 моля CO_2 с образованием диаминотетраоксициклогексана, стрептамина. По пат. 510372 хлоргидрат стрептомицина обрабатывают минер. к-той в указанных р-рителях. Образуется бигуанидотетраоксициклогексан, стрептидин, который выделяют в виде соли. Л. Михельсон

55716 П. Устойчивые растворы тиобарбитуровой кислоты (Stable thiobarbituric acid solutions) [Abbott Laboratories] Австрал. пат. 166595, 02.02.56

Концентрированные р-ры тиобарбитуровой к-ты (I) или ее соли, пригодные для терапевтич. применения путем разбавления их водой, получают растворением I или ее соли в безводн. пригодном для парентерального применения и смешивающемся с водой спиртовом органич. р-рителе. Одновременно растворяют приемлемый для парентерального применения и смешивающийся с водой щел. реактив, причем последний должен содержаться в конц-ии, обеспечивающей избыток против кол-ва, необходимого для существования I или ее соли в упомянутом р-ре в виде соли щел. металла. Ю. Вендельштейн

55717 П. Трихомонадоцидные препараты и их приготовление (Trichomonadicidal preparations and their production) [Merck & Co. Inc.]. Австрал. пат. 164347, 11.08.55

Активным началом препарата является 2-амино-5-нитротиазол (I), свободный или замещенный в аминогруппе ацилом. I равномерно распределен в лекарственном проводнике. О. Магидсон

55718 П. Рентгеноконтрастное средство (Radiopaque formulation.) [Ortho Pharmaceutical Corp.]. Австрал. пат. 164204, 04.08.55

Указанное средство для введения в полости органов и в ткани представляет водн. р-р поливинилпирролидона с мол. в. 20 000—80 000 (в среднем 40 000) и коэф. вязкости 30—33 и соли йодированного органич. соединения, принадлежащего к алифатич., ароматич. или гетероциклич. ряду. Р-р имеет вязкость 100—300 *спуаз* при 37° (после стерилизации) и содержит в 1 *г* 150—275 *мг* йода. А. Травин

55719 П. Способ приготовления желудочных капсуль. Мам, Хайатт (Method of preparing enteric capsules. Malm Carl J., Hiatt Gordon D.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2718667, 27.09.55

При ≤20° капсули погружают в водн. р-р NH_3-соли эфира фталата целлюлозы (26—38% этоксила и 6—35%

фталила). Р-р коагулирует при ⩾ 50° с образованием кожуры на капсуле. Эту кожуру превращают в гель нагреванием до ⩾ 50°. Образовавшиеся оболочки подвергают сушке. Л. Михельсон

55720 П. **Маскировочная мазь, содержащая хлорамины.** Лейжер, Пеппел, Солзберг (Chloroamide containing camouflage ointment. Lazier Wilbur A., Peppel William J., Salzberg Paul L.) [The United States of America as represented by the Secretary of War]. Пат. США 2725335, 29.11.55

Патентуется противоипритная маскировочная мазь, содержащая следующие ингредиенты: 1,3,4,6-тетрахлор-3а, 6а-диметилгликолурил (I) 11,85%; триацетин (II) 50%; ацетатбутират целлюлозы (III) 4,15%; стеарат Mg (IV) 17%; TiO_2 14,5%; краситель (состоящий из 80% 2,1-динафтиоиндиго (V) и 20% полихлор-медь-фталоцианина с 14—16 атомами Cl (VI)) 2,5%; в другом варианте (в %): 1,3,4,6-тетрахлор-2,5-диимино-3а,6а-дифенилгликолурил (VII) 25; II 52%, III 3; IV 9; TiO_2 9,5; тот же краситель 1,5. Вместо I и VII могут быть применены N,N'-ди-(2,4,6-трихлорфенил)-N,N'-дихлормочевина; N,N'-дихлор-5,5-диметилгидантоин; 1,1-метилен-*бис*-(N-хлор-5,5- диметилгидантоин), вместо II, III, IV и TiO_2— другие носители, уплотнители и наполнители, вместо указанного красителя — смесь, состоящая (в%) из 39 V, 22 VI и 39 I 5-ди-(бензоиламино)-антрахинона. Мазь готовят растворением III при размешивании и осторожном нагревании в II, прибавлением сухого хлорамина, TiO_2 и IV, размешиванием в однородную массу, прибавлением красителя и дополнительным размешиванием до превращения в однородную массу зеленого цвета. Потеря активного хлора при хранении мази в запаянном сосуде с равным объемом воздуха выражается величинами: для первой рецептурной ф-лы — 0,5% (через 30 дней, при 50°), для второй ф-лы — 4,7% (через 7 дней, при 75°). А. Травин

55721 П. **Способ очистки зубных протезов.** Дженкинс, Визор (Process for cleansing dentures. Jenkins J. H., Vizor O. I.). Англ. пат. 739046, 26.10.55

Для очистки зубных протезов применяют смесь воды, соды (I) и хлорной извести (II), при соотношении I : II = 2 : 1. К смеси для придания приятного запаха может быть прибавлено мятное масло. А. Травин

55722 П. **Способ изготовления хирургических перевязочных материалов.** Шан (Procédé et préparation de pansements chirurgicaux et produits odtenus. Chand G.). Франц. пат. 1065865, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3437—3438 (нем.)]

В качестве антисептика применяют сукцинимид-Hg или 5-аминоакридин, оба в отношении 1 : 1000, 1 *м* перевязочного материала погружают в 31 *мл* водн. взвеси $CaCO_3$ (2%) (целесообразнее с добавлением метилцеллюлозы для придания вязкости), высушивают, погружают в 31 *мл* р-ра стеарата-Na (6%) и гликольполиэтиленлаурата (6%) и вновь высушивают. Антисептики можно примешивать к 1-й или 2-й или к обеим ваннам. Ю. Вендельштейн

См. также: Лекарственное сырье 17825 Бх. Ассоциация кофеина и его гомологов в водн. р-ре 54016. Новые в-ва с антибактериальной активностью 54305. Противотуберкулезные в-ва 54238. В-ва с местно-анестезирующей активностью 54343, 54351. Средства против лучевой болезни 54371. Снотворные средства 54377. Антигельминтные препараты 54387, 54487 Антибиотики 54395. Физиологически активные в-ва 54428. Трипаноциды 54398. Спазмолитики 54399. Антитуберкулезные в-ва 54396. Анальгетики 54408. Противораковые в-ва 54416. Анализ лекарств. в-в 54756, 54779—54787. Определение витаминов 54788, 54789. Сточные воды от произ-ва антибиотиков 55247. Красители для лекарственных препаратов 55552. Коррозия оборудования в фармацевтич. пром-сти 56583. Прибор для анаэробного наполнения ампул 54870

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

55723. **Быстрое и полное удаление тиосульфата.** Перелли (Eliminazione rapida e completa dell'iposolfito. Perelli Vincenzo), Progr. fotogr., 1956, 63, № 12, 550—551 (итал.)

Приводятся результаты испытаний коммерческого препарата для удаления тиосульфата из обработанных фотографич. материалов. Препарат антисаприл в кол-ве 1 *л* может выделить 3 750 *мл* O_2 и содержит 28°/₀₀ активного Cl. После короткого промывания отпечатки обрабатывают в 3%-ном р-ре препарата в течение 3 мин., а пленки и пластинки в 1,5%-ном р-ре в течение 2—3 мин. К. Мархилевич

55724. **Истощение и регенерация негативного проявителя.** Брош (Erchöpfung und Regeneration des Negativentwicklers. Brosch Herbert), Praxis Phys., Chem., Photogr., 1957, 6, № 1, 23—25 (нем.)

Популярное изложение сущности явления истощения проявителей (П) и восстановления свойств истощенного П посредством введения освежающего р-ра. Приведены рецепты П агфа-17 и Д-76 и освежающих р-ров для этих П. К. Мархилевич

55725. **Расфасованные химические вещества для процессов цветной обработки.** Крайдел (Packaged chemicals for color processes. Kridel Donald J.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, 3, № 4, 157—159 (англ.)

Расфасованные наборы хим. в-в представляют большие удобства для работы и обеспечивают постоянство результатов. Для приготовления их отдельные хим. в-ва после соответствующих испытаний смешивают. Из экономич. соображений смешивание проводят в больших кол-вах (≅ 2700 *кг*). Применяют смешиватели в виде двойного конуса, без перегородок внутри для удобства очистки. Продолжительность смешивания одной партии ⩾ 20 мин. Для больших кол-в в-в применяют непрерывное смешивание. Таким способом можно смешать до восьми различных в-в в требуемых относительных кол-вах. Полученную смесь после хим. и фотографич. испытания, развешивают автоматически с требуемой точностью, и отвешенные кол-ва упаковывают. При цветном процессе эктахром (Е — 2) в состав первого проявителя входит KJ в столь малых кол-вах, что точное автоматич. отвешивание невозможно; в него входит также NaCNS — в-во, трудно смешивающееся с другими в-вами, и 6-нитробензимидазолнитрат— в-во, очень медленно растворяющееся. Эти в-ва входят в комплект хим. в-в для процесса Е — 2 в виде р-ра в склянке, так как таким путем они могут быть дозированы с точностью до десятых долей процента. Подобный прием применяют и в других случаях. К. Мархилевич

55726 П. **Фотографическая пленка и способ ее изготовления.** Сейнер (Photographische Filme und Verfahren zu ihrer Herstellung. Saner William Russel) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 941764, 19.04.56

Патентуется пленка с новым подслоем (ПС), отличающаяся тем, что на одну сторону гидрофобной, способной к молекулярной ориентации основы из полиэфира, в частности полиэтилентерефталата, наносят ПС, со-

стоящий из смеси (а) полиэфиров (I) гликоля и терефталевой к-ты с мол. весом выше 5000, растворимых в кол-ве не менее 0,5 вес. % в трихлорэтилене, и (б) органич. полиизоцианата или полиизотиоцианата. Поверх ПС расположены слои из водопроницаемых коллоидов, в частности желатиновые слои, причем галоидосеребряный слой может быть нанесен как непосредственно на ПС, так и на желатиновую прослойку. Пригодные I могут быть получены, напр., конденсацией смеси полиметиленгликоля с 2—10 CH_2-группами и полиэтиленгликоля с 1—5 оксиэтиленовыми радикалами с терефталевой к-той (или ее кислым хлоридом или бромидом, а также ее диэфиром с алканолом, содержащим 1—6 атомов С). Кол-во полиэтиленгликоля в смеси полиметиленполиэтиленгликолей может составлять 20—100 (предпочтительно 25—75) мол. %. Из полиизоцианатов особо указаны полиметиленизоцианаты с 2—12 атомами С и диизоцианаты ароматич. углеводородов, в частности метилен-*бис*-4-фенилизоцианат и толуол-2,4-диизоцианат. ПС может быть нанесен на основу из 0,5—25%-ного (по весу) р-ра в неактивном летучем р-рителе, напр. метиленхлориде, трихлорэтилене, CCl_4; высушивание ПС проводят при т-ре от 50 до 150°. ПС обеспечивает хорошее сцепление колл. слоев с гидрофобной основой, особенно из полиэтилентерефталата. Пример: I получают нагреванием до 170—220° диметилового эфира терефталевой к-ты со стехиометрич. избытком диэтиленгликоля в присутствии 0,3 вес. % PbO (в расчете на диметиловый эфир терефталевой к-ты). Нагревание проводят до прекращения выделения метанола. Затем т-ру повышают до 250—280°, а давление понижают до 0,1—0,5 *мм* рт. ст. В результате развивающейся полимеризации выделяется диэтиленгликоль. Полученный I после охлаждения до комнатной т-ры прозрачен, мягок, гибок и имеет истинную вязкость 0,64 в смеси 40 объемн. ч. фенола и 60 ч. тетрахлорэтана. 4%-ный р-р I в метиленхлориде, в который введено 25 вес. % (по отношению к I) метилен-*бис*-(4-фенилизоцианата), наносят на биаксиально растянутую пленку из полиэтилентерефталата толщиною 0,1 *мм*. После высушивания на подслоенную сторону наносят р-р состава: желатина 1%, уксусная к-та 4%, метанол 40%, ацетон 55%. Основу сушат 5 мин. при 100°, затем наносят слой галоидосеребряной эмульсии. С. Бонгард

55727 П. Фотографическая бумага со съемным слоем. Форман ((Photographic stripping tissue. Forman Ivin R.) [Haloid Co.]. Пат. США 2740716, 3.04.56

Патентуется фотографич. бумага со съемным эмульсионным слоем. На тонкую прозрачную бумажную подложку (I), пропускающую ~75% света, с одной стороны последовательно нанесены слой хлорированной резины, водопроницаемый слой нитроцеллюлозы, слой желатины, содержащей уксусную к-ту, и светочувствительный эмульсионный слой (II). С обратной стороны на I могут быть нанесены слой нитроцеллюлозы, слой желатины с уксусной к-той и желатиновый контрслой. После обработки II отделяют от временной I и переносят на стекло. Бумага со съемным слоем более экономична, чем аналогичная пленка на нитро- или ацетилцеллюлозной I. II вследствие повышенной прочности может быть отделен от I в сухом или влажном состоянии, без затраты времени на пропитывание водой. Прозрачность бумаги позволяет наблюдать за проявляемым изображением на различных стадиях обработки, чем достигается значительно лучшее качество его по сравнению с фотобумагой на обычной I. Т. Ткаченко

55728 П. Сенсибилизированная фотографическая эмульсия. Брукер (Sensitized photographic emulsion. Brooker Leslie G. S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735767, 21.02.56

Патентуется оптич. сенсибилизация галоидосеребряной эмульсии симметричными *мезо*-фенилкарбоцианиновыми красителями (I), содержащими OH-группу в пара-положении фенильного остатка общей ф-лы $R-\overline{N(X)=C(Z)}-CH=C(n\text{-}C_6H_4OH)-CH=\overline{(Z)C-N}-R'$, где R и R' каждый — алкил (в частности R = R'- алкил с 1—2 атомами C); X — остаток к-ты; Z — атомы неметаллов для замыкания бензотиазолового или нафтотиазолового гетероциклич. ядра. Указано применение хлорида 3,3'-диметил-9-оксифенилтиакарбоцианина (II), который сенсибилизирует йодобромосеребряную эмульсию до $\lambda \cong 640$ *мμ*, с максимумом $\lambda \cong 605$ *мμ*; йодида 3,3'-диэтил-оксифенилкарбоцианина (III), сенсибилизирующего до $\lambda = 645$ *мμ*, с максимумом $\lambda \cong 620$ *мμ*; хлорида 3,3'-диэтил-9-*n*-оксифенил-4,5, 4', 5'-дибензотиакарбоцианина (IV), сенсибилизирующего до $\lambda \cong 675$ *мμ*, с максимумом $\lambda \cong 630$ *мμ*. I могут быть получены конденсацией в-в общего строения $R-\overline{N(X)=C(Z)}-CH=C(n\text{-}C_6H_4OH)-X'$ с четвертичной солью строения $R'-\overline{N(X^2)=C(Z')}-CH_3$, где значения R, X и Z — указаны выше· X' — атом галоида; X^2 — остаток к-ты. Конденсация хорошо протекает в присутствии основного конденсирующего в-ва, напр. триэтиламина, триизопропиламина, N-метилпиперидина, причем скорость р-ции возрастает при нагревании. Конденсацию можно также проводить в присутствии инертного разбавителя, типа низшего алифатич. спирта, ацетона. В примерах описано получение II, III, IV и соответствующих полупродуктов. Получение II: 2,83 *г* (1 моль) 2-*n*-оксибензоилметилен-3-метилбензтиазолина, 6,14 *г* (1 моль + 300% избытка) $POCl_3$ и 100 *мл* сухого бензола кипятят 2 часа. После охлаждения до комнатной т-ры желтоватый осадок отфильтровывают и хорошо промывают ацетоном. Неочищ. хлорметилат 2-(β-хлор-*n*-оксистирил)бензотиазола прибавляют к 3,35 *г* (1 моль) метил-*n*-толусульфоната-2-метилбензтиазола, 2,02 *г* (2 моля) триэтиламина и 50 *мл* C_2H_5OH. Смесь кипятят 10 мин. и охлаждают; полученный краситель отфильтровывают и промывают ацетоном, а затем водой. После двух перекристаллизаций из лед. CH_3COOH (125 *мл* / *г*) выход составляет 10% от теоретического. Пурпурные иглы, плавятся при 258—260° (с разл.). С. Бонгард

55729 П. Химическая сенсибилизация фотографических эмульсий. Лоу, Джонс, Робертс (Chemical sensitization of photographic emulsions. Lowe Wesley G., Jones Jean E., Roberts Harry E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739060, 20.03.56

Патентуется способ хим. сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий введением, помимо обычного серусодержащего сенсибилизатора и соли Au, органич. сульфида (I), в частности, *бис*-(γ-диэтиламинопропил)- или *бис*-(β-аминоэтил)-сульфида, а также соли I с несенсибилизирующей к-той. I вводят в эмульсию обычно до окончания второго созревания; преимущественно, эмульсия частично созревает в присутствии S- и Au-сенсибилизаторов, а затем вводят I. Даже если эмульсия созрела до оптимума светочувствительности (С), при добавлении I созревание можно продолжать без заметного роста вуали (В). Приведены примеры получения мелкозернистых AgBr,J-эмульсий. В эмульсию вводят 20 *мг* аллилтиомочевины и 2 *мг* $KAuCl_4$ на 1 моль галоидного серебра и подвергают созреванию 60 мин. при 62° (образец А). К эмульсии А добавляют 400 *мг* (Б) или 600 *мг* (В) $(NH_2CH_2CH_2)_2S \cdot 2HCl$ и ведут созревание еще 20 мин. при 40°. Относительная С эмульсий: А — 5,4; Б — 8,6; В — 9,4; во всех образцах В — 0,04. С. Бонгард

55730 П. Сенсибилизированный фотографический материал. Лоу, Джонс, Робертс (Sensibili

siertes photographisches Material. Lowe Wesley Garner, Jones Jean Elmore, Roberts Harry Edward) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ 939422, 23.02.56

Кроме известных S-сенсибилизаторов (I) и Au-сенсибилизаторов (II) в галоидосеребряную эмульсию вводят водорастворимые соединения Sn (III) в кол-ве от $1 \cdot 10$, до $44 \cdot 10^{-6}$, предпочтительно $1 \cdot 10^{-7}$—$20 \cdot 10^{-6}$ моля на 1 моль галоидного серебра. Из III пригодны соли Sn, в частности, галогениды (предпочтительно $SnCl_2$) и сульфат, а также станниты, в частности щел. металлов (менее удобны в применении). Из I указаны аллилтиомочевина, аллилизотиоцианат, $Na_2S_2O_3$ и тиоацетамид; из II — ауротиоцианаты щел. металлов и $KAuCl_4$. Особо отмечено совместное применение аллилтиомочевины, $KAuCl_4$ и $SnCl_2$. III могут быть введены в любой стадии созревания эмульсии, но предпочтительно после того, как она некоторое время подвергалась созреванию с I или II. При введении III после достижения оптимума светочувствительности (С) созревание не приводит к существенному росту вуали. Как правило, в высокочувствительных эмульсиях предпочтительны меньшие кол-ва III, чем в высокодисперсных низкочувствительных эмульсиях. Оптимальное кол-во III устанавливают экспериментально по зависимости вуалеобразования от конц-ии III в эмульсии. Конц-ия I и II не является особо критической. Предлагаемый способ хим. сенсибилизации обеспечивает более высокие С, чем при введении любых двух указанных в-в. Пример: В AgBr,J-позитивную эмульсию вводят 20 *мг* тиомочевины и 2 *мг* $KAuCl_4$ на 1 моль галоидного серебра и подвергают ее созреванию 60 мин. при 62° (эмульсия А). В эмульсию А вводят 0,25 *мг* (эмульсия Б) или 0,5 *мг* (эмульсия В) $SnCl_2$ на 1 моль галоидного серебра и нагревают 20 мин. при 40° перед нанесением на подложку. Пленки, изготовленные с этими эмульсиями, имеют относительные величины С: А — 5,5, Б — 10,5; В — 11,0; плотность вуали соответственно 0,04; 0,08 и 0,17. Эмульсии, сенсибилизированные предлагаемым способом, могут содержать обычные добавки и применяться как для черно-белых, так и для цветных фотографич. материалов. С. Бонгард

55731 П. Способ получения фотографических слоев. Валь, Пельц (Verfahren zur Herstellung photographischer Schichten. Wahl Ottmar, Pelz Willibald) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 937867, 19.01.56

Патентуется способ получения фотографич. слоев из р-ров желатины (I) и поливинилового спирта (II), отличающийся тем, что к подготовленному к поливу р-ру смеси I и II или к р-ру одного из составляющих в-в перед смешением или во время дальнейших операций добавляют дикетен (III). Р-ры могут содержать светочувствительные в-ва и другие добавки. Введение III позволяет получать оптически прозрачные слои при любом соотношении I и II. Предпочтительно вводить III в желатиновый р-р при его изготовлении в кол-ве 1—20 вес. % по отношению к I и II. Применяемые II могут быть получены полным или частичным омылением поливинилацетатов или смешанных полимеризатов, содержащих винилацетатные группы. Преимущественно применяют II, растворимые в воде или в водноспирт. смеси. Пример: 1 *л* созревшей с большим содержанием Ag галоидосеребряной эмульсии, содержащей 8% I, смешивают при 40° с 1 *л* водн. 10%-ного р-ра II со степенью омыления 88%, причем II содержит еще 12% ацетилированных OH-групп и имеет вязкость 4%-ного водн. р-ра при 20° от 3 до 5 спуаз. При 35° в течение 30 мин. вводят 20 *мл* III и перемешивают 1 час при 30°. К р-ру добавляют обычный дубитель, и слой наносят на баритованную подложку. Приведены примеры изготовления фотографич. слоев с различным соотношением I, II и III (эмульсионных с компонентами цветного проявления, защитных, приемных для диффузионного процесса), а также изготовления галоидосеребряной эмульсии со смесью I, II и III. С. Бонгард

55732 П. Фотографические проявители в виде одного порошка, содержащие гидрат окиси лития. Раш, Крабтри, Хенн (Single powder photographic developers containing lithium hydroxide. Rasch Arthur A., Crabtree John I., Henn Richard W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739894, 27.03.56

Предлагается рецептура сухих проявителей (П) в виде одной смеси, т. е. без разделения проявляющих в-в и щелочи. Вместо NaOH, неудобного из-за гигроскопичности и склонности к окрашиванию П, берут гидрат окиси лития, не имеющий указанных недостатков. В качестве защитных в-в, позволяющих смешивать проявляющие в-ва и щелочь, в смесь вводят B_2O_3, HBO_2, фталевый ангидрид или бисульфиты и метабисульфиты К и Na. Примеры П (приведено 9 рецептов): 1. Метол 2,2 *г*, гидрохинон 8,8 *г*, Na_2SO_3 96,0 *г*, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 48,0 *г*, KBr 4,0 *г*, LiOH 7,0 *г*, B_2O_3 2,9 *г*. 2. Метол 2,0 *г*, гидрохинон 4,0 *г* Na_2SO_3 22,5 *г*, $NaBO_2 \cdot 3H_2O$ (обработанный CO_2) 27,5 *г*, KBr 0,5 *г*, LiOH 3,0 *г*, B_2O_3 1,9 *г*, $Na_2S_2O_5$ 2,0 *г*. 3. Метол 2,0 *г*, гидрохинон 4,0 *г*, Na_2SO_3 22,5 *г*, $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ (с содержанием 10% B_2O_3) 39,6 *г*, KBr 2,0 *г*, LiOH 6,0 *г*, фталевый ангидрид 2,0 *г*, $Na_2S_2O_5$ 2,0 *г*. 4. Метол 2,0 *г*, гидрохинон 4,0 *г*, Na_2SO_3 22,5 *г*, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 21,3 *г*, LiOH 7,9 *г*, KBr 2,0 *г*. 5. Метол 2,5 *г*, гидрохинон 2,5 *г*, Na_2SO_3 30,0 *г*, $NaBO_2$ или $LiBO_2$ 6, 9 *г*, KBr 0,5 *г*, B_2O_3 0,4 *г*. Описано изготовление метабората натрия, лития. К. Мархилевич

55733 П. Проявитель для экспонированных слоев из светочувствительных смесей синтетических линейных полиамидов, при действии света образующих нерастворимые в проявителе участки. Казанова, Джонсон, Соренсен, Хилл, Кокс (Entwickler für das Entwickeln belichteter Flächen lichtempfindlicher, synthetischer, linearer Polyamidmischungen mit durch lichteinwirkung unlöslich gemachten Stellen und gegenüber der Entwicklerflüssigkeit löslichen Stellen. Casanova John V., Johnson Carl E., Sorensen Robert L., Hill Burnham, Cox Francis L.) [Time, Incorp.]. Пат. ФРГ 943928, 1.06.56

Патентуется проявитель (I) для проявления изображения в защитных слоях для печатных форм из светочувствительных смесей синтетич. линейных полиамидов. I — р-р $CaCl_2$ и (или) $ZnCl_2$ в метиловом и (или) этиловом спирте; конц-ия $CaCl_2$ должна быть не ниже 70 *г* (оптимально 85—100 *г*), $ZnCl_2$ — не ниже 400 *г* на 1 *л* спирта. I растворяет участки слоя, не подвергшиеся действию света, и не растворяет экспонированных участков. Проявление ведут при т-ре несколько выше комнатной, предпочтительно до 41°. Для образования слоя пригодны растворимые или нерастворимые в спиртах полиамиды, в частности, полимеры ε-капролактама, себациновой к-ты и гексаметилендиамина, адипиновой к-ты и гексаметилендиамина, а также четырехкомпонентный полимер ε-капролактам — себациновая к-та — адипиновая к-та — гексаметилендиамин. Эти полимеры очувствляют известными сенсибилизаторами, напр. бихроматом К или NH_4 или применяют их совместно с полимеризующимися ненасыщ. соединениями, напр. N,N′-метиленбисакриламидом, N,N′-метиленбисметакриламидом, N-аллилакриламидом, N′,N-диаллилакриламидом, этилендиакрилатом или триаллилциануратом. С. Бонгард

55734 П. Способ фотографического проявления. Бирр (Photographisches Entwicklungswerfahren.

Birr Emil-Joachim). Пат. ГДР 12504, 27.12.56

Установлено, что при одновременном применении глицина и ускорителя проявления достигается сильное повышение светочувствительности фотографич. материалов. В качестве исходного служил проявитель состава: воды 1 *л*, глицина 0,4 *г*, Na_3PO_4 5,0 *г*, Na_2SO_3 5,0 *г*, KBr 0,5 *г*, NaOH 1,6 *г*. Проявление изображения таким проявителем за 12 мин. было незначительное; при добавлении 0,06 *г* додецилпиридиниибромида проявление за то же время проходило интенсивнее. При введении в исходный проявитель 0,4 *г* *п*-оксифенилглицинсульфокислоты наблюдалось дальнейшее передвижение характеристич. кривой в сторону меньших экспозиций, т. е. повышение светочувствительности. Этот эффект сильно возрастал при добавлении к проявителю обоих ускоряющих в-в в указанных кол-вах.

К. Мархилевич

55735 П. Фотографические проявляющие вещества (Photographic developing agents) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 721079, 29.12.54

Патентуется способ получения и применения в качестве фотографич. проявляющих в-в соединений общей ф-лы CH=C(NRR) — CH = C(NR′R′) — C(NH_2)=CH, (кольцо замкнуто между крайними CH) где R и R′ — метил, этил, пропил, изопропил, изобутил или *трет*-бутил. Примеры: 3-диметиламино-4-амино-N,N-диметиланилин, 3-диэтиламино-4-амино-N,N-диметиланилин и 3-диэтиламино-4-амино-N,N-диэтиланалин (сульфаты) получают восстановлением соответствующих N,N-диалкил-3-диалкиламино-4-нитроанилинов водородом под давлением в спирт. среде в присутствии Рэней-никеля. N,N-диметил-3-диметиламино-4-нитроанилин получают нагреванием N,N-диметил-3,4-динитроанилина (I), диметиламина и этанола в запаянной трубке. N,N-диметил-3-диэтиламино-4-нитроанилин и N,N-диэтил-3-диэтиламино-4-нитроанилин получают при нагревании 5-хлор-N,N-диметил-(или диэтил)-2-нитроанилина (II), диметиламина и этанола в запаянной трубке. I получают нитрованием 3-нитрометиланилина 20%-ной азотной к-той. II получают кипячением 2,4-дихлорнитробензола (III), диэтиламина и соды. III получают прибавлением *м*-дихлорбензола к охлажд. р-ру дымящей азотной к-ты и последующим нагреванием. Эти в-ва можно вводить в проявляющий р-р, содержащий цветную компоненту, напр. 2-цианацетилкумарон.

П. Соловьева

55736 П. Процесс фотографической репродукции. Ющи, Яккел (Photographic reproduction process. Yutzy Henry C., Yackel Edward C.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2739890, 27.03.56

Предлагаемый процесс фотографич. репродукции состоит из операций: 1) съемка сюжета на материале (М), эмульсионный слой которого содержит дубящее проявляющее в-во; 2) проявление в щел. р-ре, причем в экспонированных участках получается серебряное изображение и задубленная желатина, а на неэкспонированных местах слоя остается галоидное серебро (ГС) и незадубленная желатина; 3) обработка проявленного М щел. р-ром, содержащим от 0,5 до 5% в-ва, реагирующего с ГС с образованием Ag_2S, или в щел. р-ре, содержащем 0,5—2% в-ва, способного восстанавливать неэкспонированное ГС в металлич.; 4) перенос обработанного изображения на подложку с гигроскопич. поверхностью, приводимую в контакт с эмульсионным слоем обработанного М. В качестве сульфидирующих в-в применяют тиомочевину, тиосемикарбазид, Na_2S, а в качестве восстановителей неэкспонированного серебра — гидразингидрат, аминогуанидинсульфат, арсенит ... рия, оксалат закиси железа, станниты. Пример. В эмульсию вводят 3,4-диоксидифенил в качестве дубящего проявляющего в-ва, а также тот или иной пигмент для увеличения оптич. плотности. М экспонируют проекционным способом так, чтобы за темными частями оригинала свет не оказывал действия, и проявляют при 27—30° 15—30 сек. при неактиничном освещении в щел. р-ре состава: Na_2CO_3 4%, мочевина 10%, KBr 0,1%. KBr уменьшает светочувствительность ГС неэкспонированных участков слоя. Может быть применен также пинакриптол или другие десенсибилизирующие красители. Мочевину вводят для размягчения желатины и облегчения последующего процесса переноса. После удаления избытка р-ра производят обработку слоя в водн. р-ре состава: Na_2CO_3 4%, тиомочевина 2%. Вместо сульфидирующих в-в для увеличения оптич. плотности неэкспонированных участков можно применять р-ры восстановителей, указанных выше, с конц-ией от 0,5 до 2%, под действием которых неэкспонированное ГС восстанавливается в металлич. После этого проводят перенос изображения.

К. Мархилевич

55737 П. Усовершенствование производства светокопировального диазотипного материала. Марьяж (Perfectionnement apporté a la fabrication de matérial héliographique par diazotypie. Mariage Michel-Georges). Франц. пат. 1109592, 31.01.56

Предварительное покрытие подложки диазотипной бумаги эмульсией из синтетич. смолы позволяет получить после сенсибилизации р-ром, содержащим диазосоединение и обычные стабилизаторы, фотографич. материал, дающий после экспонирования и проявления NH_3-газом изображения лучшего качества по сравнению с обычными. Качество изображений еще более улучшается при применении предлагаемого способа. На подложку (бумагу) сначала наносят слой разб. эмульсии из синтетич. смолы (поливиниловой, акриловой, стирольной), содержащей одну или несколько азокомпонент — флороглюцин, резорцин и т. п. После сушки при соответствующей т-ре на подложку наносят с той же стороны водн. р-р, содержащий диазосоединение и обычные стабилизаторы. После вторичной сушки получают фотографич. материал с улучшенными свойствами. В первой стадии процесса азокомпонента может быть введена в колл. р-ре желатины, казеина, метилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, что позволяет использовать азокомпоненты, которые трудно применить в обычных способах вследствие их плохой растворимости или нестабильности.

К. Мархилевич

55738 П. Светочувствительный материал для фотомеханического изготовления печатных форм (Light sensitive material for the photomechanical production of printing plates) [Kalle & Co., A.-G.]. Англ. пат. 739654. 2.11.55

На металлич. подложку (Al, Zn) наносят растворенный в монометиловом эфире эфир нафтохинон-(1,2)-диазид-(2)-4(или 5)-сульфокислоты и оксизамещенного ароматич. кетосоединения строения D — SO_2— O — — C_6H_2(*n*-COR) (*м*-OH) (X) (I) и D — SO_2— O — C_6H_3 (*n*-OH) (*м*-COR)(X) (II), где D — остаток нафтохинон-(1,2)-диазида; X — H или OH; R — H, OR′, NR^2R^3, замещ. или незамещ. алкил, арил или гетероциклич. остаток; R′ — алкил или арил; R^2— H или C_6H_5; R^3— C_6H_5. После экспонирования через позитив и проявления разб. щелочью получают желтое позитивное изображение, пригодное для плоской печати после натирания разб. р-ром H_3PO_4, содержащим гуммиарабик и декстрин, и нанесения жирной краски. В этих печатных формах устранен или сильно уменьшен излишний прием красителя теми участками, которые при экспонировании были в контакте со стеклянной поверхностью, что обычно наблюдается при применении в качестве сенсибилизаторов других эфиров нафтохинон-(1,2)- диазидсульфокислоты. I и II получают конденсацией нафтохинон-(1,2)-диазид-(2)-4(или 5)-суль-

фохлорида с фенольной компонентой (соответствующим фенольным остатком в ф-лах I или II) в диоксановом р-ре в присутствии Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ при обычной т-ре. Продукт осаждают разб. HCl, фильтруют, осадок промывают и высушивают. В примерах указано применение изготовленного описанным способом эфира 2,3,4-триоксибензофенона и нафтохинон-(1,2)-диазид-(2-)-5-сульфокислоты, а также 28 подобных соединений. С. Бонгард

55739 П. Материал для получения печатных форм или изображений, содержащий светочувствительные полимерные вещества. Шрётер (Lichtempfindliche polymere Kunststoffe enthalendes Material zum Herstellen von Druckformen oder Bildern. Schröter Gustav Adolf) [Feldmühle Papier- und Zellstoffverke A.-G.]. Пат. ФРГ 942779, 9.05.56

В качестве светочувствительного слоя применяют (а) продукты взаимодействия несветочувствительного реакционноспособного полимера (I) с реакционноспособными в-вами (II), содержащими по крайней мере три линейно расположенные шестичленные карбо- или гетероциклич. ядра, или (б) полимер, при получении которого в качестве мономеров применяют реакционноспособные производные II. В качестве I могут применяться высокополимерные в-ва, содержащие в цепи OH-группы, напр. поливиниловый спирт или целлюлоза; в качестве II — антрацен, бензантрон, акридин или феназин и их производные, обычно применяемые при сенсибилизации полимерных слоев. Патентуемый материал стабилен при хранении. Пример: 24,4 ч. 25%-ного водн. р-ра поливинилового спирта при нагревании смешивают с 240 ч. уксусной к-ты с получением прозрачного р-ра. В горячий р-р вводят 12 ч. 9-антраценальдегида и в качестве катализатора 2,2 ч. конц. H_2SO_4, разбавленной примерно 5 ч. лед. уксусной к-ты. После получасового нагревания при перемешивании смесь охлаждают и разбавляют метанолом. Выпавший осадок отфильтровывают и промывкой метанолом и эфиром удаляют из него непрореагировавший альдегид. При р-ции не все OH-группы поливинилового спирта должны быть замещены альдегидом; вначале неполностью ацетилированный продукт целесообразно впоследствии ацетилировать, что придает ему легкую растворимость в хлорсодержащих р-рителях (напр., хлорбензоле). Из полученного продукта, напр., нанесением его р-ра в летучем р-рителе на металлич. пластинку изготавливают светочувствительный материал. Слой экспонируют через негатив. При проявлении органич. р-рителем (бзл.) неосвещенные участки слоя растворяются; далее пластинка может быть подвергнута травлению или на ней известными способами получают печатную форму для плоской печати. С. Бонгард

55740 П. Цветные фотографические материалы (Colour photographic materials) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 731301, 8.06.55

Патентуется способ получения и применения в качестве антивуалирующих в-в, вводимых в галоидосеребряные эмульсии, недиффундирующих производных алкилгидрохинона, содержащих сульфогруппу (свободную или в виде соли), ф-лы OH — C_6H_2 — *n*-OH(R)(R′). где R — H, алкил или аралкил, R′ — алкил аралкил или ациламиногруппа. Пример: *Втор*-ундецилгидрохинон получают нагреванием смеси гидрохинона и ундекана с $ZuCl_2$ и гидролизом разб. HCl. Аналогично получают 2-метил-5-октадецилгидрохинон. *Втор*-ундецилхинон и *н*-октадецилхинон получают прибавлением к водно-ацетоновому р-ру соответствующего гидрохинона по каплям конц. H_2SO_4 и водн. р-ра Na_2CrO_4. К-соли *втор*-ундецил- и *н*-октадецил-1-метил-5-*втор*-октадецилгидрохинонсульфокислот получают из соответствующих производных хинона, ацетата Na, уксусной к-ты и бисульфита Na упариванием досуха в вакууме, растворением остатка в воде и прибавлением KCl. Аналогично получают К-соли *н*-октадецилгидрохинонсульфокислоты и 2-метил-5-*втор*-октадецилгидрохинонсульфокислоты. Описано получение 5-*втор*-октадецил-2-(2′-сульфо-*трет*-бутил)-гидрохинона, 2,5-*бис*-{β-3′-(*n*-*трет*-амилфенокси)-*x*-сульфо] бензамидоэтил}-гидрохинона, 2-[2′-(2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-5-(3‴,5‴-дисульфобензамидо)-бензамидо]-гидрохинона и 2-[2′-(2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-5-(3‴,5‴-дихлорсульфонилбензамидо)-бензамидо]гидрохинона. Указанные в-ва можно вводить в эмульсионные слои, содержащие недиффундирующие компоненты, в слои с защищенными компонентами (в виде р-ра в дибутилфталате), а также в фильтровые слои, содержащие колл. Ag. В результате достигается повышение устойчивости проявленного цветного изображения.

И. Соловьева

55741 П. Способ получения цветных изображений с помощью переноса. Це, Ваттер (Verfahren zur Herstellung von Farbbildern nach dem Absaugeverfahren. Zeh Walter, Watter Otto), Пат. ГДР 8056, 23.09.54

Расплывание красителей (К) в приемном слое при получении фотографич. цветных изображений по способу впитывания (гидротипия, пинатипия) предупреждается введением в приемный слой органич. сульфокислот (С), содержащих длинные алифатич. остатки, которые придают С устойчивость к диффузии, напр. производных нафталин-сульфокислот, эфиров сульфоянтарной к-ты и некоторых поверхностноактивных в-в, содержащих сульфогруппы. Указанные в-ва могут быть введены в галоидосеребряные эмульсии или нанесены отдельным слоем в желатиновом р-ре. Для получения цветных изображений следует применять основные К, напр., триаду из метиленового голубого (голубой), сафранина (пурпурный) и аурамина (желтый). Пример: в р-р 50 *г* желатины в 850 *мл* воды вводят р-р 15 *г* 1-стеароиламинонафталин-3-6,8 три-С в 18 *мл* 1 н. NaOH и 80 *мл* метилового спирта. Полученный желатиновый р-р наносят слоем на фотографич. пленку и сушат. В других примерах названы 2-стеароиламинонафталин-5,7-ди-С, стеароиланилин-3,5-ди-С, стеароиламидонафталин-2,5-ди-С, изобутилнафталин-С, и Na-соль 2-этилгексилсульфоянтарной кислоты.

Н. Спасокукоцкий

55742 П. Производные пиразолона и компоненты для цветной фотографии (Pyrazolone compounds and colour couplers for use in colour photography) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 738957, 19.10.55

Патентуется способ получения и применения в качестве компонент для цветной фотографии пиридиновых солей 5-(*м*-сульфобензоилокси)-ациламино-1-арилпиразола. Указаны пиридиновые соли 1-(2′4′,6′-трихлорфенил)-3-{*м*-[α-(2″,4″-ди-*трет*-амилфенокси)-ацетамидо]-бензамидо}-5-*м*-сульфобензоилоксипиразола, 1-фенил-3-{*м*-[α-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-ацетамидо]-бензамидо}-5-*м*-сульфобензоилоксипиразола; 1-[*n*-(*n*′-*трет*-бутилфенокси)-фенил]-3-α-(*n*″-*трет*-бутилфенокси)-пропионамидо]-5-*м*-сульфобензоилоксипиразола, 1-фенил-3-{*м*-[γ-2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-бутирамидо]-бензамидо}-5-*м*-сульфобензоилоксипиразола, 1-(2′,4′,6′-трихлорфенил)-3-{α-[*n*-(α-2″,4″-ди-*трет*-амилфеноксиацетамидо)-фенил]-ацетамидо}-5-*м*-сульфобензоилоксипиразола и 1-[*n*-(*n*′-*трет*-бутилфенокси)-фенил]-3-[γ-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-бутирамидо]-5-*м*-сульфодензоилоксипиразола. Эти соединения получают взаимодействием соответствующих 1-арил-3-ациламинопиразолов с *м*-карбоксибензолсульфохлоридом в пиридине. В качестве компонент могут применяться также пиридиновые соли *м*-сульфобензоильных производных *бис*-(β-нафтоил)-метана и *м*-[*м*′-(*n*-*трет*-амилфенокси)-бензамидо]-бензоилацетанилида.

И. Соловьева

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

55743. **Эфирные масла, синтетические продукты и производство парфюмерных товаров в Испании. Бос-Кихада** (Les huiles essentielles, les produits synthétiques et la fabrication des articles de parfumerie en Espagne. Beaus Quijada Miguel), Inds parfum., 1956, **11**, № 9, 325—326 (франц.)
Обзор. Отмечается значительное расширение этой отрасли пром-сти, часть товаров которой экспортируется. Е. Смольянинова

55744. **Вклад французских химиков в современную технику изучения и производства эфирных масел. Сфирас** (Il contributo della cimica francese alle techniche moderne di studio e di produzione delle essenze. Sfiras Jean), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, **38**, № 9, 389—392 (итал.)
Обзор работ французских химиков в области произ-ва эфирных масел. Л. Фрейдкин

55745. **Абсолютное масло гиацинта и его химический состав. Хоенбос, Коппенс** (L'absolue de jacinthe et sa constitution chimique. Hoejenbos L., Coppens A.), Inds parfum., 1956, **11**, № 5, 185—189 (франц.)
Изучено эфирное масло гиацинта, полученное 3-кратной экстракцией цветов гиацинта. Масло, полученное из абс. масла отгонкой с паром в вакууме, имеет $n^{20}D$ 1,4981, D_4^{15} 1,0423, $[\alpha]^{20}D$—0,12°, кислотное число 3, эфирное число (ЭЧ) 143, ЭЧ после ацетилирования 272. Найдено, что масло содержит фенилэтиловый спирт эвгенол, метилэвгенол, бензойную к-ту, бензилацетат, коричный спирт, этилциннамат, коричный альдегид, бензальдегид, метиловый эфир *о*-метоксибензойной к-ты, метиловый эфир N-метилантраниловой к-ты, гептанол, диметилгидрохинон. Отмечается полное отсутствие фенилацетальдегида или его гомологов, ранее считавшихся носителями запаха гиацинта.
Е. Смольянинова

55746. **Выделение углеводородов из эфирных масел методом двух растворителей. Рёйс** (Kohlenwasserstoffreie Öle nach dem Zweilösungsmittel-Verfahren. Ruys A. H.), Riechstoffe und Aromen, 1956, **6**, № 11, 337, 338, 340, 342 (нем.)
Для отделения углеводородов от кислородных соединений эфирных масел рекомендуется метод двух р-рителей. В экстрактор типа Ван Дийка с одной стороны вводится полярный р-ритель, хорошо растворяющий кислородные соединения, а с другой — противотоком неполярный р-ритель, хорошо растворяющий углеводород. Метод дает такие же результаты, как и хроматографич., но более экономичен. И. Богданов

55747. **Натуральные пищевые отдушки и эфирные масла. Леруж** (Die natürlichen Arome und ätherischen Öle. Lerouge Pierre), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 6, 290—295 (нем.)
Дан обзор главных способов получения эфирных масел, пряностей, соков и особенности получения некоторых из них (лимонное, померанцевые масла, горькоминдальное масло, масло мускатного ореха, ванилин и др.). Е. Шепеленкова

55748. **Улучшенный аппарат и метод для определения эфирного масла, содержащегося в пряностях. Ли, Огг** (Improved apparatus and method for the determination of the volatile oil content of spices. Lee Leonard A., Ogg Clyde L.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 3, 806—816 (англ.)
Предлагается измененная конструкция аппарата Клевенджера, состоящего из 2 частей. Градуированная часть, где собирается масло, отделяется и представляет собой приемник Гинзберга для масел легче или тяжелее воды. Размеры аппарата уменьшены. Перемешивание и более высокая т-ра нагревательного кожуха сокращает продолжительность анализа в 2—4 раза. После отгонки применяется центрифугирование для уничтожения эмульсии в приемнике. При анализе кассиевого масла используется ксилол, при анализе масла ямайского перца для предотвращения отделения капель масла применяются спец. в-ва. А. Баскакова

55749. **О коре пробкового дуба как источнике сырья для парфюмерной промышленности. Саутин В. М.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 1, 32—34
Обсуждается возможность использования содержащейся в коре пробкового дуба и коре амурского бархатного дерева флоионовой к-ты (октадекандиол-9,10-дикислоты) для синтеза душистых в-в, в частности циклич. кетонов, обладающих запахом мускуса.
Н. Любошиц

55750. **Некоторые взгляды на парфюмерные вещества. Крайкеман** (Some aspects of repfumery chemikals. Krajkeman A. J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 1, 38—44, discuss. 44—45 (англ.)
Некоторые примеси, изменяя физ.-хим. константы в-в, не портят их запах. Поэтому при оценке пригодности душистого в-ва основное значение имеет заключение парфюмера. Рассматриваются различные виды примесей и их влияние на запах. Б. Рейнгач

55751. **Исходные материалы для составления духов Бергвейн** (Die Grundstoffe für die Parfümherstellung. Bergwein Karl), Seifen, Öle, Fette, Wachse, 1954, **80**, № 5, 111—112 (нем.)
Обзор. Начало см. РЖХим, 1954, 50753. Э. Т.

55752. **Характеристика запахов. Жамине** (Charakterisierung des Geruchs. Jaminet L. v.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 24, 724—725 (нем.)
Сопоставляются немецкие, английские и французские термины для характеристики различных запахов.
С. Корэ

55753. **Групповое измерение порогов обоняния. Чизман** (Measuring group olfactory thresholds. Cheesman Geoffrey H.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 12, 1395—1398 (англ.)
Дано описание группового (30 человек) измерения порогов обоняния и предложен новый ольфактометр для этих измерений. С. Корэ

55754. **Газы, употребляемые для аэрозолей. Лессених** (Aerosol-Treibgase. Lessenich Werner), Parfüm. und Kosmetik, 1957, **38**, № 1, 42, 45—46 (нем.)
Обсуждаются различные вопросы, связанные с применением газов для аэрозольной пром-сти. О. Шулов

55755. **Распыляющие вещества для аэрозолей. Рид** (Aerosol propellents. Reed Winston H.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, **69**, № 1, 70—71 (англ.)

55756. **Дезодоранты. Хифлер** (Deodorants. Hilfer Harry), Drug and Cosm. Ind., 1956, **78**, № 3, 314—315, 420—421 (англ.)

55757. **Состояние кожи и общее состояние организма. Стамбовский** (Beauty from within. Stambovsky L.), Drug and Cosm. Ind., 1956, **79**, № 5, 613—615, 704—708 (англ.)
Обсуждаются зависимость состояния кожи от вводимых внутрь витаминов (С, А, рибофлавин и др.) и связанные с их недостатком заболевания кожи.
Е. Смольянинова

55758. **Спиральная структура волокон кератина. Хейлинготтер** (Spiral structure of keratin

fibres. Heilingotter R.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **68**, № 5, 17—18 (англ.)

Показано, что кератин волос имеет спиральную структуру. И. Вольфензон

55759. Химия холодной перманентной завивки. Уокер (The chemistry of cold permanent wa ving. Walker G. T.), Indian Soap J., 1956, **22**, № 3, 47—49 (англ.)

Обсуждается взаимодействие дисульфидных мостиков кератина волос с тиогликолевой к-той и происходящие при этом изменения формы волос, лежащие в основе холодной перманентной завивки. Г. Мелешкина

55760. О средствах по уходу за волосами. Шварц (Über Haarpflegemittel. Schwarz Hans), Parfum. und Kosmetik, 1956, **37**, № 11, 596, 599—600 (нем.; рез. англ., франц.)

Перечислены средства по уходу за волосами и для лечения волос (сера, холестерин, борная к-та, хинин, хлоральгидрат, двууглекислый натрий, муравьиная к-та, формальдегид, таннин, различные смолы, ментол, нафтол, резорцин, сульфоформ и др.). Рекомендуют применение витаминов против выпадения волос: пантотеновой к-ты, витаминов K_5 и B_1. Приводится состав туалетных вод, оказывающих благоприятное действие на волосы, кожу головы, работу сальных желез. И. Милованова

55761. Оценка влияния хлорофиллинов на различные пахучие вещества по изменению поверхностного натяжения. Кемпбелл, Кристиан (The effect of chlorophyllins on various odorants as measured by surface tension changes of liquies. Campbell J. A., Christian J. E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., 1955, **44**, № 8, 504—506 (англ.)

Показано, что некоторые пахучие в-ва могут быть обнаружены и колич. определены измерением поверхностного натяжения с помощью тангеометра. Этим методом утановлено, что введение хлорофиллина частично ослабляет запах этилового и изоамилового спирта, масляной к-ты, бутилацетата, додецилмеркаптана и диэтиламина и полностью дезодорирует цинеол и эвгенол. Вследствие этого цинеол и эвгенол могут применяться для оценки дезодорирующей активности хлорофиллинов. М. Колосова

55762. О консистенции косметических препаратов. Рюмеле (Zur Konsistenzfrage kosmetischer Präparate. Ruemele T.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 8, 407—409 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждается целесообразность выбора той или другой консистенции для различных косметич. препаратов. А. Войцеховская

55763. Об окислении раствора для холодной завивки, приготовленного с тиолом. Уокер (Über die Oxydation von Kaltwell-Lösungen, die mit Thiolen hergestellt sind. Walker G. T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 20, 573—574 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Экспериментально установлены факторы, вызывающие окисление тиогликолевой к-ты. Незначительное в конц. тиокислотах (напр., 73%-ных) при ~20° окисление увеличивается при разбавлении, при небольшом содержании металлов (Fe, Mg, Cu), при доступе воздуха. И. Милованова

55764 П. Пропенилгуайятол и способ его получения (Phopenyl-guaethol and process for making same) [Shulton, Inc.]. Англ. пат. 729653, 04.05.55

1-этокси-2-окси-4-пропенилбензол получают нагреванием 1-этокси-2-метокси-4-аллил-[или 4-пропенил]-бензола (этиловый эфир эвгенола или изоэвгенола) в присутствии гидроокиси щел. металла (KOH или NaOH) под давлением при перемешивании жидкой фазы (р-цию ведут в этиловом или метиловом спирте). Затем реакционную смесь обрабатывают минер. к-той, до получения осадка. Аллильная группа этилового эфира эвгенола изомеризуется в пропенильную во время р-ции. Продукт р-ции можно использовать для пищевых отдушек. Н. Любошиц

55765 П. Эластический косметический фиксатуар. Самюэль (Fixateur cosmétique élastique. Sameul A. A.), Франц. пат. 1102563, 24.10.55 [Rev. gén caoutchonc, 1956, **33**, № 2, 205 (франц.)]

Фиксатуар для волос получают растворением в углеводородах (вазелиновом масле) 0,5—8 вес. % эластич. материала — каучука из свежевыпаренного латекса или полиизобутилена. М. Лурье

55766 П. Растворы для завивки волос и кремообразующие агенты для них (Hair waving solutions and creaming arents therefor) [Gillette Co.]. Англ. пат. 723349, 9.02.55 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 6, 673 (англ.)]

Патентуется щел. непрозрачные и кремообразующие составы, применяемые в препаратах для завивки волос. В качестве кремообразующих агентов применяют водн. смеси полностью полимеризованной акриловой к-ты и сульфоната арилоксиполиалкиленового эфира. Когда такая смесь приготовлена заранее, достигается лучшее кремообразующее действие, так как смолистые компоненты осаждаются. В качестве непрозрачного состава рекомендуется смесь минер. масла, сульфированного растительного масла и эфиров алифатич. двух- или трехатомных спиртов (этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина) и жирной алифатич. к-ты. Мол. вес эфира должен быть ⩾ 200, в связи с чем целесообразно применение лауриновой, стеариновой, олеиновой или пальмитиновой к-т. Эта смесь должна быть полностью совместима с компонентами, входящими обычно в р-ры для холодной завивки волос. Е. Елисеева

См. также: Анализ камфорного масла 54791. Очистка мятного масла 17310Бх. Хим. состав эфирн. масла мяты 17837Бх. Красители для косметических средств 55552

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

55767. Губчатые изделия из резины и пластмасс. Слёйс (Schuimprodukten van rubber en plastica. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1956, **55**, № 1768, 121—122, 125—127 (голл.)

Обзор способов получения пористых и пенистых высокополимерных продуктов и описание свойств и применения жестких пенопластов (на основе ацетилцеллюлозы, поливиниловых соединений, полиэтилена, фенольных смол, полиуретанов, полистирола) и эластичных пенистых и пористых материалов (на основе поливинилформаля, вискозы, различных видов каучука, поливинилхлоридных пластизолей и полиуретанов). Л. Песин

55768. Новые виды натурального каучука со специальными свойствами. Край (Nieuwe natuurlijke rubbers met speciale eigenschappen. Kraay G. M.), Rubber, 1955, **11**, № 3, 58—59 (голл.)

Описаны новые спец. типы НК, которые будут выпускаться в промышленном масштабе: пептизированный каучук (пластицированный путем добавки спец. химикалиев), высокомодульный каучук (характеризующийся высокой скоростью вулканизации), очищ. каучук и каучук высшей степени очистки. Л. Песин

55769. Карбоксилсодержащие полимеры из старой резины. Грин, Свердруп (Carboxylic rubbers

from scrap vulcanized rubber. Green Joseph, Sverdrup E. F.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 12, 2138—2144 (англ.)

Карбоксилсодержащие полимеры (К) получают введением в старую шинную резину из НК и бутадиенстирольных каучуков непредельных соединений (НС) с карбоксилом в α-положении к двойной связи. В сравнении с резинами из соответствующих регенератов вулканизаты из К имеют меньший бензольный экстракт, бо́льшие сопротивления разрыву, модули, твердость, они маслостойки и хорошо сопротивляются старению. По эффективности НС располагаются в ряд: малеиновый ангидрид > малеиновая к-та > лимонная к-та > фумаровая к-та > итаконовая к-та > аконитовая к-та > коричная к-та > диэтилмалеат > дибутилмалеат. Действие лимонной к-ты объясняется переходом ее при нагревании в итаконовую. В результате сопряжения двойной связи с карбоксильной группой у атома С в β-положении возникает положительный заряд, который взаимодействует с отрицательным радикалом каучука и таким образом в молекулу каучука входит карбоксил. Рецепт смесей (в вес. ч.): углеводород каучука 100; каптакс 0,5; дифенилгуанидин 0,2; стеариновая к-та 2; S 3; ZnO 5 и различное кол-во НС. В случае 4 вес. ч. малеинового ангидрида (вулканизация 30 мин. при 142°) модуль и сопротивление разрыву повышались в ~2 раза, твердость — в 1,5 раза, относительное удлинение не менялось. Введение НС осуществляют в мастикаторе-регенераторе при 163° в течение 3 мин. За счет теплоты р-ции т-ра повышается до 205—232°. Содержание углеводорода 55% (равные части НК и бутадиенстирольного каучука). Р-ция с НС идет одновременно с регенерацией. После шприцевания К охлаждают, пропускают через рифайнер-вальцы и перед смешением выдерживают 24 час. при ~20°. К из шинных резин названы «бизонид» 400, 1600 и 1630; из отходов грузовых и автобусных шин Р-400. Эти К не разрушаются при вальцевании, при смешении выделяют большее кол-во тепла, вследствие чего рекомендуется применение мягчителей. Ненаполненные резины из К обладают высокими модулями и жесткостью, и поэтому К можно добавлять к полихлоропрену вместо наполнителя, т. к. они также вулканизуются окислами металлов. К снижают пластичность смесей из неопрена, улучшают сопротивление старению, остаточное сжатие, препятствуют образованию пузырей, облегчают снятие с вальцев, но повышают теплообразование в резинах. Кроме окислов металлов, К вулканизуют ди- и полиаминами и гликолями. Кол-во карбоксильных групп определенное титрованием щелочью составило 0,34 моля (малеиновой к-ты) на 1 моль изопреновых единиц.

В. Шершнев

55770. Изоляционные смеси из бутилкаучука. Шварц (Butyl polymer compounding for insulations. Schwartz Emil W.), Wire and Wire Prod., 1955, 30, № 9, 1013—1015, 1051—1052 (англ.)

Описываются два типа смесей: 1) для низковольтной изоляции на напряжение до 600 *в* и рабочую т-ру 75° для тех случаев, где требуется низкая водопоглощаемость, теплостойкость, стойкость против старения и стабильность сопротивления изоляции в воде при 75°; 2) для высоковольтной изоляции, от которой в основном требуется короностойкость. В обоих смесях применяют полимер бутилкаучука 9R-J-35 и в качестве вулканизующей системы—производные хинона со свинцовым суриком. Рецепты обоих типов смесей отличаются главным образом применяемыми ускорителями вулканизации. Основным наполнителем в обоих смесях является хорошо промытый очищ. каолин, несодержащий кристаллизационной воды. Описан технологич. процесс и температурные режимы изготовления смесей, применяемые ускорители и замедлители вулканизации. Приведены физ.-мех. и электрич. свойства полученных резин, в том числе после старения и выдержки в воде при 75°.

С. Шишкин

55771. Карбоксилатные эластомеры. Браун, Гибс (Carboxylic elastomers. Brown Harold P., Gibbs Carlin F.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 5, 1006—1012 (англ.)

Ненасыщенные карбоновые к-ты типа акриловой сополимеризовали с олефинами и диенами. Кол-во и распределение карбоксильных групп (I) регулировали соотношением мономеров и степенью конверсии (70—80%). Кол-во вводимого карбонового мономера составляло 0,01—0,377 *экв* на 100 *г* полимера. Все полученные продукты были способны вулканизоваться. Полимеризация чаще всего осуществлялась в эмульсии при 200°, причем помимо обычных ингредиентов добавляли 5% гидрохлорида додециламина. При сополимеризации бутадиенакрилнитрила 55/45 или 67/33 с метакриловой к-той при различной конверсии достигалось равномерное распределение I. Аналогичные результаты были получены при сополимеризации полиэтилакрилата со смесью акриловой и метакриловой к-т при конверсии 20 и 90%. Содержание I определяли титрованием спирт. щелочью в бензоле или метилэтилкетоне. Карбоксилатные эластомеры (II) могут быть также получены при гидролизе полиэтилакрилатных, бутадиенэтилакрилатных, бутадиенметилакрилатных латексов. Свойства невулканизованных II, содержащих 0,1 *экв* I подобны свойствам соответствующих некарбоксилированных полимеров. Введение больших кол-в I повышает жесткость и прочность, температурные пределы эластичности, способствует пленкообразованию, делает более восприимчивым к вулканизации 2-валентными металлами (III). Вулканизация III протекает при ~20° за 48 час. Рентгеновский и хим. анализы показывают, что III химически связывается с сополимером и I участвуют в р-циях поперечного сшивания. При вулканизации III достаточно 0,03—0,1 *экв* I, что соответствует одной I на каждые 230—65 атомов С полимерной цепи. Соли одновалентных металлов вызывают изменения аналогичные вулканизации, но дают менее прочные и температуростойкие продукты. Вулканизаты II с поливалентными металлами имеют повышенные модули, прочность (175—400 *кГ/см²*) и удлинения (400—600%), лучшую стойкость к O_3 и маслам. Основным недостатком является высокое остаточное сжатие, плохое сопротивление многократным деформациям, большой гистерезис. Органич. к-ты, ангидриды к-т, некоторые амины задерживают р-цию II с III. Они уменьшают жесткость смесей и улучшают их растекание в формах. Органич. к-ты вызывают девулканизацию и более равномерное распределение поперечных связей и связывание свободных III и тем самым повышают прочность. Наиболее эффективными являются фталевый и янтарный ангидрид, стеариновая и себациновая к-ты. Избыток органич. к-ты вызывает девулканизацию. Сажа не оказывает усиливающего действия на смеси II с ZnO. Полиамины, напр. гексаметилендиамин, способны вулканизовать II. На практике пользуются карбонатами диаминов, которые вызывают меньший скорчинг и облегчают обрабатываемость смесей. Вулканизаты обладают меньшей прочностью по сравнению с вулканизатами с ZnO, но имеют меньшее остаточное сжатие. Для получения оптимальных свойств требуется сажа. II способны вулканизоваться также S.

И. Ходжаева

55772. Исследование динамических свойств резин методом свободного сокращения. Бартенев Г. М., Резниковский М. М., Хромов М. К., Коллоид. ж., 1956, 18, № 4, 395—403 (рез. англ.)

Динамические свойства определялись из опытов по свободному сокращению растянутых резиновых полосок на ранее описанном приборе (Резниковский М., Хро-

мов М., Коллоид. Ж., 1952, **14**, 177). В опыте определяли напряжение (σ) и деформацию (ε) предварительно растянутого образца, скорость сокращения ι_k, «квазистаточную» деформацию ϑ, определяемую к моменту, когда волна разгрузки пройдет по всему образцу. Из этих данных с помощью ранее предложенной теории свободного сокращения рассчитывали динамич. модуль E_0', модуль трения K и неравновесную часть $E_0' - E_1$. Указанные характеристики определены для ряда ненаполненных и наполненных резин из НК, СКС-30, СКБ, СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Для ненаполненных резин применимо ур-ние растяжения: $\sigma = E_0'(\varepsilon - \vartheta)$. Это подтверждается независимостью динамич. характеристик от времени выдержки образца в растянутом состоянии и от деформации. Изучена температурная зависимость свободного сокращения и установлена связь между K и т-рой стеклования (T_g) резин из различных каучуков. K тем больше, чем выше Tg. Отношение K / E_1 мало зависит от типа полимера, т-ры, наполнения, пластификации и вулканизации. М. Хромов

55773. **Временная зависимость прочности резин и безопасная нагрузка. Бартенев Г. М., Буров С. В.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 11, 2558—2562

С уменьшением нагрузки долговечность резин резко возрастает, что дает возможность пользоваться понятием «безопасная нагрузка», при которой время жизни образца велико. Безопасная нагрузка тем больше, чем выше модуль резины, она уменьшается при старении. М. Хромов

55774. **Приготовление сухих и латексных смесей наполненного маслом каучука GR-S. Ростлер, Уайт** (Dry compounding and latex masterbatching of oil-extended GR-S. Rostler F. S., White R. M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 1069—1076 (англ.)

Изучали влияние состава и способа введения минер. масел (М) на свойства смесей и вулканизатов GR-S. М вводили в смесь двумя способами: 1) на вальцах (сухое смешение), 2) в латекс с последующей совместной коагуляцией 0,25% H_2SO_4. Применяли три вида М: A, P и N (РЖХим, 1957, 9770). В некоторых опытах использовались различные комбинации этих масел. Введение 25 ч. на 100 ч. каучука любого М или их комбинации значительно увеличивало пластичность смесей, особенно заметно в присутствии P. Смеси, содержащие N, имели наименьшую пластичность, скорость вулканизации и время скорчинга. Наличие М в смесях понижало прочность вулканизатов и повышало их относительное удлинение. Произведение упругости во всех случаях, за исключением смесей с P, повышалось. В латекс GR-S вводили 37,5 ч. М на 100 ч. каучука. Латекс коагулировали совместно с 50%-ной эмульсией М. Коагулюм высушивали при 77°. Одновременно на основе этого же коагулюма с тем же кол-вом М готовили сухую смесь (СС), которую нагревали в тех же условиях, что при сушке латексной смеси (ЛС). Для некоторых СС наблюдалось увеличение пластичности в течение 6 месяцев до значений, близких к пластичности СС, подвергавшихся тепловому старению. ЛС, содержащие N и смесь N + A, имели наиболее высокую пластичность, а смеси с P + A самую низкую. Пластичность СС изменялась в зависимости от состава М так же, как при введении на вальцах. Различия пластичности СС и ЛС объясняются главным образом пластификацией последних в процессе сушки. Вулканизационные свойства смесей и физ.-мех. показатели вулканизатов не зависят от способа введения М. Тепловое старение смесей в течение 48 час. при 77° не ухудшало свойств вулканизатов. Полученные результаты были проверены в производственных масштабах на выпускаемых промышленностью маслонаполненных СК. И. Ходжаева

55775. **Типы масел в масляных каучуках. Тафт, Фелдон, Дьюк, Лондри, Прем** (Oil types in the program for oil-extended rubber. Taft W. K., Feldon Milton, Duke June, Laundrie R. W., Prem D. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 1077—1090 (англ.)

Существует две классификации масел (М), применяемых в пром-сти СК. Первая, основанная на содержании в М насыщ. углеводородов (OSR), и вторая (Ростлера), основанная на их вязкости. Первая классификация разбивает все М на 3 группы: высокоароматич., содержащие повышенное кол-во непредельных соединений, осаждаемых конц. H_2SO_4 (азотистых оснований) (I), ароматич., содержащие повышенное кол-во непредельных соединений, осаждаемых дымящей H_2SO_4 (II), и нафтеновые, на которые на холоду не действует дымящая H_2SO_4 (парафины) (III). По второй классификации М также разбиваются на 3 группы. I и III группы обеих классификаций близки по составу и свойствам, II отличается содержанием азотистых оснований и парафинов. Изучали влияние типа М и отдельных его составляющих, вводимых в латекс в кол-ве 25—37,5% на 100% полимера, на свойства смесей и вулканизатов GR-S. Обработка в бенбери смесей, содержащих М или их комбинации, приводила к понижению вязкости разб. р-ров, наибольшему в присутствии I и наименьшему с II. I увеличивают скорость вулканизации. Модули (300%) при наличии достаточного кол-ва ускорителя (⩾0,75 ч.) достигают максим. значения и в дальнейшем не меняются. II и III уменьшают скорость вулканизации, модули растут непрерывно по мере вулканизации. Кол-во связанной S увеличивается с непредельностью М. Морозостойкость увеличивается в обратном порядке. Совместимость М с полимером коррелирует со степенью набухания вулканизатов в соответствующем М за 7 дней при 77°. С учетом вязкости масла, совместимость увеличивается с увеличением непредельности. Были испытаны 18 типов М, выпускаемых в настоящее время промстью, относящиеся ко всем трем группам. М или их смеси соосаждались с латексом GR-S, подвергавшемся и неподвергавшемся продувке 72 ч. при ~20°. Смеси, полученные из обоих латексов, подвергали тепловой обработке в печах с принудительной циркуляцией воздуха при 140, 200 и 300°. Продутый латекс оказался более теплостойким и устойчивым при хранении, в особенности если он содержал непредельные М. Влияние продувки на обработку смесей в бенбери зависит от загрузки. При малых загрузках, т. е. когда смешение проводится в условиях окисления, продувка способствует деструкции полимера, понижает вязкость р-ров и увеличивает содержание геля. При больших загрузках картина обратная. Азотистые основания в I являются наиболее активными в отношении увеличения скорости вулканизации. Степень деструкции полимера при нагревании при 77° растет с увеличением содержания азотистых оснований в М. Парафины замедляют деструкцию. Присутствие М в смеси вызывает потемнение вулканизатов. Наибольшее потемнение наблюдалось у смесей, содержащих М с повышенным кол-вом азотистых оснований. И. Ходжаева

55776. **Белые сажи. Крекелс** (Witte roeten. Krekels A. L. H.), Rubber, 1956, **12**, № 5, 100—103 (голл.)

Обзор промышленных типов активных белых наполнителей (силикаты Ca: кальсил, силен EF, силикаты Al: сильтег AS5 и AS7, кремнекислота с различным кол-вом воды: лувокол, хайсил, вулкацил C, дуросил F, ультрасил VN3; SiO_2; аэросил), их классификация. Приведены типичные рецепты резиновых смесей из НК

и СК (бутилового, неопренового и нитрильного) и аэросила. Л. Песин

55777. Химическая сторона усиления. Уотсон (Chemical aspects of reinforcement. Watson J. W.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, **32**, № 6, 204—217 (англ.)

При 2-дневной обработке сажи (С) Philblack O (I) или канальной С Spheron 6 (II) водн. р-ром $K_2S_2O_8$ при 80° сопротивление разрыву резин из НК с этими С, модули и сопротивление истиранию уменьшаются. Уд. поверхность I не меняется, II уменьшается. Графитизация II и обработка водн. р-ром $K_2S_2O_8$ одинаково снижают сопротивление разрыву, что указывает на блокирование химически активных центров С в обоих случаях. Обработка графитизованной С Graphon р-ром $K_2S_2O_8$ не изменяет ее усиливающего действия. Обработка I 15%-ным водн. р-ром NaClO снижает модули, сопротивление разрыву и истиранию резин, содержащих 50 ч. С. Снижение усиливающей способности С после обработки объясняется р-цией активных групп С, способных акцептировать свободные радикалы, с $K_2S_2O_8$ или NaClO, что исключает возможность последующего хим. взаимодействия С с каучуком (К). Обработка I $K_2S_2O_8$ или NaClO не влияет на кол-во связанного К и его число набухания, что указывает на отсутствие связи между усиливающей способностью С и ее взаимодействием с К при вальцевании. С увеличением уд. поверхности С, определенной при помощи электронного микроскопа, сопротивление резин истиранию увеличивается за исключением С Graphon и ацетиленовой. Масляные С имеют большую реакционноспособность на единицу поверхности, чем газовые. Между кол-вом связанного К и уд. поверхностью С наблюдается линейная зависимость, за исключением С Graphon и ацетиленовой. Между числом набухания и кол-вом связанного К наблюдается хорошая корреляция. Взаимодействие С с К при вальцевании не влияет на процесс усиления, а взаимодействие С с К при вулканизации является одним из факторов усиления резин. И. Туторский

55778. Влияние изменения температуры вулканизации на свойства саженаполненных протекторных смесей. Светлик, Рейлсбак (Effect of varying the vulcanization temperature on the properties of black reinforced tread compounds. Svetlik J. F., Railsback H. E.), Rubber Age, 1956, 78, № 6, 897—902 (англ.)

Типичные протекторные смеси, усиленные печными сажами HAF, SAF ISAF и FEF, придающими высокое сопротивление истиранию, вулканизовали разное время при 123, 138, 153 и 173°. Изменение т-ры вулканизации не влияет на усиливающую способность саж. С увеличением т-ры вулканизации уменьшаются модули и твердость, возрастают гистерезисные потери и несколько повышается относительное удлинение. Сопротивление разрыву существенно не изменяется. Вулканизаты, полученные при эквивалентных условиях вулканизации, но при более высоких т-рах, содержат меньшее кол-во свободной S и поэтому должны обладать лучшим сопротивлением старению. Протекторные резины, вулканизованные при более высоких т-рах, при одинаковых нагрузках деформируются больше и им свойственно большее теплообразование при многократных деформациях. Поэтому следует ожидать, что шины, вулканизованные при высоких т-рах, будут иметь меньшее сопротивление износу, чем вулканизованные при низких т-рах. Б. Каменский

55779. Поточная линия для изготовления резиновых смесей. Куранов И. В. В сб.: Работы М-ва электротехн. пром-сти СССР по механиз. и автоматиз. нар. х-ва. 2. М., 1956, 117—121

Линия состоит из резиносмесителя № 11, 84-дюймовых листовальных вальцев, скипового механизма для транспортировки смеси от смесителя к вальцам, подготовительного отделения сыпучих наполнителей, в котором установлены вибрационные сита и электросушилки, сажевого отделения, отделения вибрационных бункеров готового материала, секции автоматич. весов, отделения подготовки жидких мягчителей, отделения подготовки каучука, где расположены нож для резки кип каучука, системы для распарки НК и котла для термопластикации бутадиенстирольного каучука. Транспортировка сыпучих и сажи осуществляется шнековыми транспортерами и элеватором. Для автоматизации управления работой линии установлен командоаппарат, представляющий собой разновидность управляющего кулачкового механизма, время полного цикла которого может устанавливаться в диапазоне 6—18 мин. Командоаппарат осуществляет автоматич. управление следующими операциями: обработкой сыпучих материалов в электросушилках и сеялках и их транспортировкой в бункеры питания автоматич. весов; загрузкой весов, взвешиванием и высыпанием сыпучих материалов в камеру смесителя; дозированием и подачей жидких мягчителей, подъемом и опусканием верхнего затвора, открыванием и закрыванием крышки резиносмесителей; загрузкой каучуков и материалов мелких навесок, открыванием нижнего затвора для выгрузки готовой смеси, подачей готовой резиновой смеси от резиносмесителя на листовальные вальцы, резкой готовой резины на ленты заданной ширины и длины. Р. Торнер

55780. Агрегат непрерывной вулканизации проводов и кабелей. Саакян А. Е. В сб.: Работы М-ва электротехн. пром-сти СССР по механиз. и автоматиз. нар. х-ва. 2. М., 1956, 113—116

Агрегат предназначен для наложения и последующей вулканизации изоляционной резиновой оболочки на токопроводящую шину. Он состоит из раскаточного и приемного устройства, шприцмашины и тонельного вулканизатора длиною 50—70 *м*, в котором в качестве теплоносителя используют перегретый пар давл. 16—18 *атм*, и охлаждающего устройства. Общая длина агрегата 60—100 *м*. Мундштук шприцмашины герметич. соединяется с входом в тонельный вулканизатор, на выходе из последнего кабель проходит через герметизирующий затвор. Шприцмашина агрегата снабжена автоматич. регулятором т-ры корпуса и головки, прибором для непрерывного контроля диаметра изоляционного слоя, связанного с автоматом регулирования числа оборотов привода шприцмашины, обеспечивающим поддержание толщины резиновой оболочки в заданных пределах. В агрегате вмонтированы: динамометр непрерывного действия, измеряющий величину натяжения жилы и автоматич. останавливающий машину при чрезмерном натяжении, аппарат сухого испытания электрич. прочности изоляции, счетчик длины проходящего кабеля и счетчик числа пробоев изоляции. При опрессовании шины сечением 1—1,5 $мм^2$ скорость движения кабеля составляет 200 *м/мин.*, т. е. время вулканизации равно 15—20 сек. Агрегат АНВ-1 позволяет изготовлять кабель с наружным диаметром до 15 *мм*, АНВ-2 до 50 *мм* и АНВ-3 до 100 *мм*. Р. Торнер

55781. О состоянии теории прочности связи между элементами многослойного изделия. Слонимский Г. Л. В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 5—15

Расслоение многослойных образцов и изделий, работающих в условиях многократных деформаций, обусловлено утомлением граничного слоя, зависящим от вида материала и режима механич. воздействия. Задачей теории прочности связи является рассмотрение природы клейкости сырых резиновых смесей и клеев

и выяснение механизма утомления граничного слоя, для чего требуется комплексное исследование физ.-хим. технологич. и механич. факторов, определяющих утомление. М. Хромов

55782. **Физико-химические факторы прочности связи в многослойных резиновых изделиях.** **Догадкин Б. А.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 16—28

Дана характеристика основных физ.-хим. факторов, влияющих на прочность связи (ПС) между элементами многослойных изделий в вулканизованном состоянии. По мере хранения свежезаготовленных деталей ПС между ними снижается, что, по-видимому, связано с взаимодействием каучука с O_2 воздуха, приводящим к окислению и структурированию поверхностного слоя. Вследствие диффузионного характера самослипания, поверхностные слои должны обладать хорошей текучестью. Давление и время дублирования приводят к увеличению ПС. Для лучшего обеспечения самослипания вулканизация граничного слоя должна быть вначале замедленной при условии своевременного достижения оптимума. Это достигается с помощью ускорителя сульфенамида БТ. Гексахлорэтан, будучи введенным в смесь в кол-ве нескольких вес. ч., повышает прочность связи резин из бутадиенстирольного каучука. Канальная сажа способствует увеличению ПС. В граничном слое происходит скачкообразное изменение свойств резин и имеются благоприятные условия для окислительных процессов, вследствие повышенного содержания O_2. Поэтому динамич. условия работы и утомление этого слоя отличаются от условий в объеме резины. М. Хромов

55783. **Некоторые химико-технологические факторы повышения прочности связи между элементами автопокрышек с резинами на основе синтетических каучуков.** **Буйко Г. Н., Арензон Н. М., Туманова А. И., Зинченко Н. П., Пружанская Н. А., Пахомова Е. А., Коломыцева А. М., Бугрова Е. Т.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 29—54

Исследовалось влияние некоторых химико-технологич. факторов на прочность связи (ПС) в элементах шин. Установлено, что: 1) повышение модуля брекерных и каркасных резин увеличивает долговечность шин, так как снижает в них теплообразование, 2) повышение степени термоокислительной деструкции СКС-30 и СКБ приводит к снижению работоспособности многослойных резин, 3) повышение содержания в каучуке жирных к-т и солей некаля способствует снижению ПС. Подбором коагулирующего агента можно повысить ПС, 4) введение регенерата в смеси в кол-ве 10—20 вес. ч. не снижает ПС, 5) газовая сажа имеет преимущества перед активной антраценовой и другими сажами, 6) мягчители: алкилфенолальдегидная смола — рубрезин Б, полидиены, резиновое масло не снижают ПС, 7) сульфенамид БТ обладает преимуществом по сравнению с альтаксом и ДФГ, 8) заметно влияют на ПС технологич. факторы: подпрессовка деталей, продолжительность хранения заготовок, выбор клея и др. М. Хромов

55784. **Влияние типа наполнителя и его содержания в обкладочной резине на прочность связи резины с кордом.** **Левитина Г. А., Буйко Г. Н.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 55—61

Приведены данные по влиянию типа наполнителя и его содержания на прочность связи корда с обкладочными резинами из СКС-30, СКС-30А и СКБ. С повышением жесткости резин до известного предела наблюдается увеличение выносливости покрышек. Уменьшение резиносодержания в резино-кордных конструкциях приводит к резкому снижению выносливости образцов и повышению процента выхода покрышек из строя по разрыву каркаса. Резины с печной газовой сажей уступают резинам с канальной сажей. Добавка канальной сажи к полуусиливающим сажам увеличивает выносливость резин при многократных деформациях. М. Хромов

55785. **Влияние рецептурно-технологических факторов на прочность связи резины с кордом.** **Антонова Е. А., Тимофеева М. В.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 62—68

Изучалась прочность связи (ПС) резин из бутадиенстирольного каучука с кордом из полиамидного волокна, пропитанного составом из латекса СКС-30А с резорцинформальдегидной смолой. На ПС влияют все компоненты рецепта, даже вводимые в небольших кол-вах. Важную роль в повышении ПС резины с кордом играют способ получения и степень чистоты каучука. Мягчители алифатич. ряда существенно понижают ПС, мягчители ароматич. ряда и циклич. строения (мазут, рубрезин) не понижают ее. Существенную роль играет вулканизующая группа. ПС снижается с увеличением времени хранения резиновых заготовок и увеличением т-ры изготовления резиновых смесей. М. Хромов

55786. **Прочность связи между вулканизованными резинами и зависимость ее от различных факторов.** **Эпштейн В. Г.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 69—77

Рассмотрены факторы, влияющие на прочность связи элементов многослойных резиновых изделий. Клейкость сырых смесей зависит от длины молекулярной цепи, ее разветвленности, кристаллизуемости каучука и межмолекулярного взаимодействия. Важное влияние на прочность связи резин оказывает вулканизация стыка и его утомляемость в процессе работы изделия. Для лучшего сцепления резин необходимо, чтобы процесс вулканизации стыка имел бы индукционный период. М. Хромов

55787. **Влияние технических факторов на прочность связи между элементами автопокрышек.** **Пинегин В. А., Васильева С. А., Кеперша Л. М.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эсплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 87—97

Изучалось влияние технологич. факторов изготовления покрышек на прочность связи (ПС) между ее элементами. ПС между деталями автопокрышек из 100% СК может быть увеличена за счет: 1) сохранения свежести поверхности дублируемых деталей путем сокращения времени лежки, шероховки и нанесения клея на предварительно подогретые поверхности, 2) увеличения удельного прессующего усилия и продолжительности его действия при дублировании деталей, 3) увеличения давления на изделие при его вулканизации (при очень больших гидростатич. давлениях свыше 300—500 *кГ/см²*. ПС падает, по-видимому, вследствие сильного ускорения вулканизации), 4) повышения т-ры дублируемых деталей до 60—70°. М. Хромов

55788. **Прочность связи на поверхности раздела корд—пропиточный слой — резина.** **Узина Р. В., Достян М. С.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Л., Госхимиздат, 1956, 98—117

Изучалось влияние состава пропиточного слоя на

прочность связи (ПС) корда с резиной. Применяемые для пропитки латексы должны обладать устойчивостью к многократному разведению, механич. и температурным воздействиям, введению ингредиентов. Кол-во отложившегося в-ва на корде должно составлять 8—12%. Пропиточный состав должен способствовать увеличению поверхности корда. Полярные в-ва (белки, смолы) и ускорители вулканизации способствуют повышению ПС. Рекомендуется применять водорастворимые ускорители. В-ва, повышающие жесткость пропиточного слоя (напр., тонкодисперсные сажи), способствуют увеличению ПС резины с кордом. М. Хромов

55789. **Влияние состава вулканизующей группы и кинетики вулканизации на прочность связи дублированных резин из бутадиенстирольного каучука. Догадкин Б. А., Фельдштейн М. С., Певзнер Д. М.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 118—130

Изучались ускорители: сульфенамид БТ, сантокюр, тиурам и комбинации тиурама и альтакса и альтакса и ДФГ. Данные статич. и динамич. расслаивания показывают, что наибольшую прочность связи дают резины, вулканизованные с помощью сульфенамида БТ и сантокюра. Эти же резины обладают лучшими физ.-мех. свойствами. Указанный эффект связан с тем, что сульфенамидные ускорители в начальной стадии вулканизации по данным кинетики присоединения S дают индукционный период, вследствие чего увеличивается продолжительность вязко-текучего состояния смеси. Кроме того, они способствуют повышению прочности резин, вследствие образования более устойчивых вулканизационных связей. М. Хромов

55790. **Исследование влияния клеевых прослоек на монолитность дублированных резин из бутадиенстирольного каучука. Хромов М. К., Тарасова З. Н., Резниковский М. М., Догадкин Б. А.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 151—157

Для повышения клейкости бутадиенстирольных каучуков синтезирована и испытана смола 330, повышающая клейкость клеев и обеспечивающая высокую прочность связи (ПС) резины в вулканизованном состоянии. Смола 330 является вулканизующим агентом. Рассмотрены причины низкой ПС резины из СКС-30А, дублированных через клей из НК. Изменением состава вулканизующей группы клея можно существенно повысить ПС резин. Для полной характеристики клеящей способности клеев рекомендуется получать всю кривую зависимости клейкости от времени дублирования. Предложен новый метод определения клейкости резиновых смесей и клеев на отслаивание. М. Хромов

55791. **Повышение прочности связи между деталями автопокрышек путем их термической обработки. Малкина Х. Э., Петухов А. П.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 158—163

Предварительный подогрев покрышек перед формованием и вулканизацией до т-ры, при которой не наблюдается порообразования и подвулканизации смесей, повышает прочность связи в элементах покрышек и увеличивает ходимость их на станках и в эксплуатации. Лучшим способом подогрева является электронагрев токами ВЧ, обеспечивающий быстрый и равномерный прогрев всего объема изделия. М. Хромов

55792. **Прочность связи протекторных и брекерных резин при многократных деформациях. Левитин И. А., Кораблев Ю. Г., Корнев А. Е., Бабицкий Б. Л.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 173—183

Изучалась прочность связи (ПС) резины в многослойных цилиндрич. образцах с диагональным стыком в системе протектор-брекер-протектор на машине, где образцу задавались статич. сила и динамич. амплитуда сжатия. ПС растет при промазке резин клеем, при увеличении толщины брекера из НК, времени вулканизации образца и содержания в резине в определенных пределах S и ускорителей. ПС падает с увеличением продолжительности пластикации каучука и времени предварительного прогрева образца при 100°. М. Хромов

55793. **Определение прочности связи между резинами в условиях статического и динамического нагружения. Резниковский М. М.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 166—172

Описываются статич. и динамич. методы определения прочности связи (ПС) в многослойных вулканизованных образцах. С целью получения статич. расслаивания по поверхности раздела двух резин, на одну из дублируемых пластин с помощью спец. дырчатого шаблона тонким слоем наносится тальк в форме кружков диам. 1,5 *мм*, расположенных в шахматном порядке на расстоянии 2 *мм* друг от друга. Наличие тальковой прослойки уменьшает эффективную поверхность, вследствие чего расслоение происходит всегда по стыку. Это позволяет определять ПС между резинами как различного, так и одинакового состава. Динамич. ПС определялась на сдвиговой машине в образцах с вертикальным стыком. Плоскость стыка резин располагалась перпендикулярно направлению сдвига. Образцам, дублированным по схеме протектор-брекер-протектор размером 17×15×18 *мм*, задавалась постоянная деформация статич. поджатия (60%). Метод отличается тем, что разрушение образцов из-за больших статич. и динамич. нагрузок происходит за короткое время (несколько минут). Увеличение угла сдвига приводит к повышению процента разрушения образцов по стыку. М. Хромов

55794. **Методы определения прочности связи резины с кордом. Узина Р. В., Громова Л. С., Васильева С. А.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 184—195

Сопоставлялись методы определения прочности связи резины с кордом: отслоение единичной нити корда от резины при статич. сжатии (I), отслоение единичной нити корда от резины при многократном сжатии (II), выдергивание единичной нити корда до и после утомления, испытание модельных резино-тканевых образцов при многократном сдвиге (III), испытание модельных резино-тканевых образцов при многократном сжатии (IV). Данные I, III и IV методов коррелируют друг с другом и с ходимостью покрышек на станках. Метод II чувствителен к различным изменениям рецептуры и технологии изготовления пропитки. М. Хромов.

55795. **Методика определения динамической прочности связи между элементами шины на стенде. Новопольский В. И.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 196—200

Для качеств. и сравнительной оценки прочности связи (ПС) протектора с брекером в шине рекомендована методика испытания грузовых шин путем обкатки их

на станке со скоростью 100 *км/час* без клиц. Показателем ПС является километраж пробега шины до отслоения протектора от брекера. Данные метода коррелируют с ходимостью шин в эксплуатации. М. Хромов

55796. **К вопросу о динамических методах определения прочности связи между резинами и между резиной и кордом. Цыдзик М. А., Лукомская А. И., Слонимский Г. Л.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 201—211

Проведено сравнительное изучение различных методов определения прочности связи (ПС) в многослойных резиновых и резино-тканевых образцах. Если плоскость стыка нормальна к направлению сдвига или совпадает с направлением сжатия, то разрушение происходит в основном по стыку. По нормальном расположении плоскости стыка по отношению к направлению сжатия разрушение происходит по резине. С увеличением разрушающих усилий (жесткости режима) разброс показателей испытания падает. Применение жестких режимов при определении ПС, по-видимому, правильно только для сопоставления резин с одинаковой утомляемостью. М. Хромов

55797. **Основные вопросы теории прочности связи между слоями резинового изделия. Патрикеев Г. А.** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 78—86

Критические замечания по докладам. См. РЖХим, 1957, 55781, 55792, 55793 М. Хромов

55798. **О влиянии жирных кислот и повысителей клейкости на прочность связи. Фарберов М. И.,** В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 164—165

Критические замечания по докладу. См. РЖХим, 1957, 55783 М. Хромов

55799. **О методах обработки данных испытания резины на сопротивление разрыву. VII. Касе** (ゴム引張強さ測定直のまとめ方について. 第 7 報. 加瀬滋男), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1956, 29, № 2, 91—94 (японск.; рез. англ.)

На основе разработанной ранее статистич. теории прочности рассматривается вопрос о наиболее рациональном способе обработки данных при стандартных испытаниях резины на сопротивление разрыву. Рекомендуется следующий простой и достаточно надежный способ выборочного усреднения: 1) результаты пяти параллельных испытаний располагают в порядке убывающих значений сопротивления разрыву; 2) наименьшее значение (S_5) отбрасывают и искомое среднее определяют из соотношения: $S = (S_1 + S_2 + S_3)\,0{,}3 + S_4 \cdot 0{,}1$. При определении коэф. сопротивления старения (по сопротивлению разрыву) рекомендуется вычислить среднее из 5 коэф., каждый из которых получают в результате деления одного из значений, для состарившегося образца, на сопротивление разрыву одного из образцов, не подвергавшихся старению. Ч. VI см. РЖХим, 1957, 49415 М. Резниковский

55800. **Критика работы Касе «Как обработать данные по сопротивлению разрыву резины. II. Численный метод». Гантер** (A critique of Kase's «How to treat tensile data of rubber. II. A computational method». Gunther Paul), J. Polymer. Sci., 1955, **18**, № 88, 312—314 (англ.)

Все три метода, предложенные Касе (РЖХим, 1957, 39209), имеют одинаковую эффективность (78,0% для методов I и II; 78,7% для III). Лучшую оценку параметра распределения разрывных напряжений σ' дает метод I, а не метод III. Методы, предложенные Касе, сильно зависят от статистич. гипотезы и требуют исправлений и дальнейшей разработки. Т. Хазанович

55801. **Ответ на предыдущее замечание П. Гантера. Касе** (Comments to the preceding note of P. Gunther. Kase Shigeo), J. Polymer. Sci., 1955, **18**, № 88, 314 (англ.)

См. пред. реферат.

55802. **Замечания к ответу С. Касе. Гантер** (Remarks to the comments of S. Kase. Gunther Paul), J. Polymer. Sci., 1955, **18**, № 88, 315 (англ.)

См. пред. реферат.

55803 С. **Методы испытания вулканизованного каучука. Часть С1. Определение поверхностного сопротивления изоляции из мягкой резины и эбонита. Часть С2. Определение объемного сопротивления изоляции из мягкой резины и эбонита** (Methods of testing vulcanized rubber. Part C1. Determination of surface resistivity of insulating soft vulcanized rubber and ebonite. Part C2. Determination of volume resistivity of insulating soft vulcanized rubber and ebonite). Англ. стандарт., B. S. № 903: parts C1, C2.; 1956

55804 П. **Способ получения ячеистых резиновых изделий. Босомуэрт** (Sätt att framställa cellgummiartiklar. Bosomworth G. P.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Шведск. пат. 147712, 16.11.54

Вспененную водн. дисперсию вулканизующегося каучука, желатинированную в соответствующей форме, подвергают вулканизации во влажном состоянии с помощью ВЧ-подогрева. Для оптимальной вулканизации ее завершают при резком изменении поглощения энергии влажным изделием. Л. Песин

55805 П. **Способ изготовления губчатой резины. Швердле, Мейсон** (Verfahren zur Herstellung von Schwammkautschuk. Schwerdle Arthur, Mason Claude Dodds). Пат. ФРГ 911431, 13.05.54 [Chem. Zbl. 1954, **125**, № 48, 11068 (нем.)]

Губчатую резину получают прибавлением Al, Zn или Mg к латексной смеси (I), содержащей гидроокись щел. металла. В результате взаимодействия составных частей I с металлом, с выделением H_2, образуется некоагулированная пена, которую формуют и коагулируют. После пенообразования остаточную щелочь можно нейтрализовать, напр. $(NH_4)_2CO_3$. Перед пенообразованием смесь можно подвергнуть термосенсибилизации. М. Лурье

55806 П. **Усовершенствование губки** (Perfectionnements aux éponges) [N. V. de Bataafsche Rubber Industrie]. Франц. пат. 1063472, 4.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11068 (нем.)]

Из латекса обычным способом (взбиванием, желатинированием, формованием и вулканизацией) изготовляют губку. Из такой же латексной смеси получают взбиванием (в меньшей степени) или прессованием мелкоячеистую пену, желатинируют, формуют в пластину, вулканизуют. Полученную пластину резиновым клеем приклеивают к вышеуказанной обычной губке, или же желатинированную мелкоячеистую пену обкладывают вокруг вулканизованной губки в виде пластины и вулканизуют. М. Лурье

55807 П. **Способ изготовления пористого, гибкого, листового материала, состоящего из склеенных волокон** (Process for the manufacture of porous flexible sheet material composed of adhesively-bonded fibres) [Freudenberg Kommandit-Ges.]. Англ. пат. 716178, 29.09.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 11 (англ.)]

Приготовляют рыхлую ленту из перемешанных, беспорядочно расположенных, тонких, допускающих обработку на кардной машине волокон. Одну сторону

этой ленты предварительно обрабатывают небольшим кол-вом клея, затем в нее вводят в форме стойкой пены, способной проникать под давлением через необработанную поверхность ленты, пропитывающий агент, содержащий адгезив в виде водн. пленкообразующего в-ва. При сушке (без применения давления) пузырьки пены полностью лопаются, связующий материал оседает по всей ленте в точках соприкосновения смежных волокон. Водн. связующим в-вом предпочтительно служит натуральный или синтетич. каучуковый латекс, содержащий вулканизующие агенты и наполнители, он вулканизуется при нагревании после сушки. Во время вулканизации ленту можно каландровать или формовать и получать пластины толщиной 0,2—0,6 *мм*, или скроенные части одежды и т. п. М. Лурье

55808 П. Способ изготовления высококачественной резины (Procédé de préparation de caoutchoucs de haute qualité) [Chemische Werke Albert]. Франц. пат. 1069773, 13.07.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 190 (франц.)]

НК или СК обрабатывают до или после вулканизации стабилизованными или нестабилизованными металлоорганич. соединениями типа алкоголятов 2-валентных или более высокой валентности металлов. Алкоголяты Zn, Al, Ti повышают сопротивление старению. Алкоголяты Co, Mn, Pb каталитически окисляют каучук и дают продукты окисления, аналогичные раббону. М. Лурье

55809 П. Изготовление эластомеров. Хилл, Лангерак, Пручино, Ремингтон (Préparation d'élastomères. Hill F. B., Langerak Esley O., Prucino Lawrence J., Remington William R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1065377, 24.05.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 192 (франц.)]

Нагревают вместе высокомолекулярный полиалкиленгликолевый эфир, арилдиизоцианат, воду, соль органич. третичного основания, содержащего N или P, и кислотный агент в таком кол-ве, чтобы смесь имела кислую р-цию. М. Лурье

55810 П. Синтетический каучукоподобный материал и способ его изготовления. Перрен (Matière caoutchouteuse synthétique et son procédé de fabrication. Perrein R. M.), Франц. пат. 1069284, 6.07.54) [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 190 (франц.)]

Заменитель каучука получают полимеризацией при нагревании различных углеводородов в присутствии катализатора (олеата дибутиламина), при этом в них вводят, кроме обычных вулканизующих агентов и наполнителей, определенное кол-во костяного клея и натурального латекса. М. Лурье

55811 П. Наполнители для каучука и пластмасс (Charges pour caoutchouc et plastiques) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler]. Франц. пат. 1064443, 13.05.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 193 (франц.)]

Светлые усилители получают на основе SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 или таких природных силикатов, как галоизит, каолин, монтмориллонит и т. п., с размерами частиц <250 *мμ*, предпочтительно <150 *мμ*. Порошки обрабатывают органич. соединениями, напр. спиртами, альдегидами, кетонами, изоцианатами. Силикаты предварительно обрабатывают хлорирующими агентами, напр. хлортионилом. М. Лурье

55812 П. Диалкилзамещенные алкиленполиаминоуксусные кислоты. Берсуэрт (Di-alkyl substituted alkylene polyamino acetic acids. Bersworth F. C.), Англ. пат. 723317, 9.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 214 (англ.)]

Соединения, не растворяющиеся в воде, но растворимые в органич. р-рителях, углеводородах, глицеридах и жирных к-тах и смешивающиеся со многими натуральными и синтетич. полимерами, такими, как каучук, имеют ф-лу $MOOC\cdot CH_2\cdot NR\cdot X\cdot[N(CH_2COOM)X]_n\cdot NRCH_2COOM$, где X — алкилен, R — алкил с 7—18 атомами C, а M и *n* имеют то же значение, что в англ. пат. 723316 (РЖХим, 1957, 6159). В частности, патентуются N,N'-дидодецил- и N,N'-диоктадецил-этилендиаминодиуксусная к-та. М. Лурье

55813 П. Полимеризованное масло для приготовления фактиса. Коияма. Японск. пат. 637, 4.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14283 (англ.)]

2 *кг* рисового масла с кислотным числом (КЧ) 78 нагревают 30 мин. при 150° в токе CO_2 и получают 1,41 *кг* масла с КЧ 23. Это масло нагревают 1 час. при 220° и получают 1,23 *кг* масла с КЧ 2,5. После нагревания его в вакууме при 200° получают 1,18 *кг* масла с КЧ 0,2, пригодного для приготовления фактиса. З. Саблина

55814 П. Изолированные электропроводники. Хьюитт (Insulated electrical conductors. Hewitt Norman L.) [Canada Wire and Cable Co. Ltd.]. Канадск. пат. 508338, 21.12.54

Электрический проводник (или включающее его изделие) покрывают оболочкой, состоящей из шприцованной, затем вулканизованной термореактивной смеси из полиэтилена (~50 вес. %) и бутилкаучука (~43 вес. %) (сополимер 95—98% изобутилена и 5—2% бутадиена). Смесь содержит также 8 вес. % наполнителей, пластификаторов, вулканизующего агента и ускорителя. Пример смеси (в вес. ч.): бутилкаучук и полиэтилен 93, ZnO 0,75, нафтеновое основное масло 1,5, парафин 2,5, S 1, *n*-динитрозобензол 0,5, тетраметилтиурамдисульфид 0,5, диэтилдитиокарбамат Se 0,25. Кол-во полиэтилена составляет 1/6—1,5 ч. от кол-ва бутилкаучука. М. Лурье

55815 П. Вытяжное устройство. Болкин (Textile fibre-drafting elements. Balkin M.) [Angus and Co.]. Англ. пат. 716021, 29.09.54 [Rubber Abstrs., 1955, **33**, № 1, 20 (англ.)]

Поверхность вытяжного устройства приготовлена из маслостойкого вулканизата СК с однородными наполненными газом замкнутыми порами. Резиновая смесь (из нитрильного каучука) содержит ингредиенты или подвергается соответствующей обработке, придающей ей после порообразования и вулканизации повышенную твердость. Подходящим ингредиентом является фенольная смола, пластифицирующая невулканизованную смесь и придающая твердость вулканизату. Упомянутым процессом является длительная вулканизация (после порообразования) при большом содержании в смеси S. Порообразующим агентом служит $NaHCO_3$. Увеличение объема не должно превышать 200%, твердость по Шору должна быть ≥ 85. М. Лурье

55816 П. Вытяжное устройство и способ его изготовления. Тру (Textile fiber drafting element and method of making same. Treue Robert C.) [The Dayton Rubber Co.]. Канадск. пат. 508121, 14.12.54

Рабочую поверхность вытяжного устройства изготовляют из синтетич. каучукоподобного продукта полимеризации алифатич. диена с сопряженной двойной связью или сополимера бутадиена с акрилнитрилом, обработанного водн. р-ром H_2SO_4, содержащим бихроматный ион (0,01—0,5 *мол/л*). Конц-ия H_2SO_4 1—25% — недостаточна для разрушения СК. М. Лурье

55817 П. Способ многокрасочного печатания (Procédé d'impression en plusieurs couleurs) [Dunlop Rubber Co Ltd]. Франц. пат. 1060725, 5.04.54 [Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 1, 94 (франц.)]

Обратное изображение наносится на пленку из наполненной пластичной композиции, которая состоит из смеси нитрильного каучука с поливиниловым соединением и наполнителем (РЖХим, 1956, 52619). Для

печатания смачивают одну или обе соприкасающиеся поверхности р-рителем пластич. композиции. Для печатания на резине ее поверхность лучше предварительно обработать галоидом. Обработанные таким образом поверхности резины непосредственно перед печатанием смачивают подходящим р-рителем, напр. циклогексаном или метилизобутилкетоном. М. Лурье

55818 П. Аппарат для формования. Хау, Купер, Хомейер (Molding apparatus. Howe Everett W., Cooper Harry E., Homeier Otto F.) [Dominion Rubber Co. Ltd]. Канад. пат. 513399, 31.05.55

В карусельном пресс-автомате, предназначенном для изготовления резинотехнич. изделий, на горизонтальной карусели установлены двустворчатые формы, снабженные гидравлич. или механич. замками. В теле крышки и корпуса форм имеются нагревательные элементы. Загрузка форм производится литьевым устройством, подающим определенные кол-ва смеси в гнезда верхней полуформы, которая на позиции загрузки повернута на 180° так, что расположенные на ее поверхности гнезда обращены кверху. Вышедшая с позиции загрузки форма закрывается. Спец. механизм предотвращает выпадение смеси из гнезд крышки. Автомат может быть приспособлен для изготовления армированных резинотехнич. изделий. Установка арматуры производится в гнезда открытой формы автоматич. загрузочным устройством. Р. Торнер

См. также: Каучук в фармац. пром-сти 55654

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

55819. Научные основы исследования пластических масс. Марк (I fondamenti scientifici delle prove sulle materie plastiche. Mark Hermann), Chimica e industria, 1955, **37**, № 1, 37—40 (итал.)

55820. Новые каучуки, пластические массы и волокна. Марк (Nuove gomme, nuove materie plastiche e nouve fibre. Mark Hermann), Chimica e industria, 1955, **37**, № 1, 18—26 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

55821. Настоящее и будущее применения пластмасс в горной промышленности. Нири (Present and future development of plastics in the mining industry. Neary F. J.), Iron and Coal Trades Rev., 1955, **170**, № 4, 545, 1169—1170 (англ.)

Пластмассы успешно применяются для изготовления негорючих транспортерных лент (с поливинилхлоридным покрытием), вентиляционных воздуховодов, шлемов, перчаток, рабочих и спасательных костюмов. Возможно их использование для трубопроводов, покрытия металлич. изделий, могущих дать искру при ударе, канатов для шахтных подъемников и т. д. И. Рез

55822. Сообщения о работах Аахенского института по перерабгке пластмасс. Пёйкерт (Weitere Ergebnisse aus Arbeiten des Aachener Instituts für Kunststoffverarbeitung. Peukert H.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 7, 290—292 (нем.)

Кратко сообщается о работах, проводимых Аахенским институтом по переработке пластмасс в области вытяжки при нагревании, экономичного инфракрасного нагрева, склейки и резьбовых соединений пластмасс, а также по сварке ацетилцеллюлозы горячим газом. И. Рез

55823. Экспериментальные данные по использованию пластмассовых труб для коммунальных нужд. Кларк (Installation and experience data pile up as more utilities turn toward plastic pipe. Clark William W.), Gas (Los Angeles), 1955, **31**, № 3, 58—61 (англ.)

Приведены данные по применению пластмассовых труб в коммунальных газовых сетях США при разнообразных климатич. и эксплуатационных условиях. И. Рез

55824. Вентили из пластмасс. Симор (Optimistic outlook for plastic valves. Seymour R. B.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 6, 280, 282, 284, 286, 288, 290, 292 (англ.)

Дана краткая характеристика пластмасс, применяемых для изготовления вентилей и кранов: эпоксидных, фурановых и фенольных смол, полиэфиров, ацетобутирата целлюлозы, полиэтилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида, сарана и полистиролкаучуковых сплавов. Описаны различные конструкции вентилей из пластмасс и указаны области их применения. Л. Песин

55825. Защита металлов покрытиями из сплавленных порошковых пластмасс. Фриар (La protection des métaux par concrétion de poudre de matière plastique. Friard G.), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 8, 24—26 (франц.)

Описаны методы защиты металлов плавлением на их поверхности порошков пластмасс: напыление через пламя, окунание нагретых металлич. изделий в порошок, катание круглых изделий (валиков, роликов) по равномерно распределенному порошку, заполнение труб порошком при нанесении покрытий на внутренние поверхности, посыпка порошком сквозь сито и окунание в псевдоожиженный слой порошка. Рассмотрена применяемая при этом аппаратура и приведены некоторые технологич. данные, а также соображения о предупреждении трещин в покрытиях в связи со значительной усадкой пластмасс, о покрытии острых углов, наружных и внутренних, и о мерах повышения адгезии покрытий: обработке поверхности пескоструйными аппаратами или спец. составами, образующими с ржавчиной стабильное соединение и не позволяющими имеющейся ржавчине разъедать металл глубже. Е. Хургин

55826. IV Конгресс комитета по пластмассам международной организации по стандартизации (ISO/TC 61) в Брайтоне в 1954 г. Меликкья (Il convegno ISO/TC 61 — plastics di Brighton. Melicchia A.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 12, 919—927 (итал.)

Вопросы терминологии, номенклатуры и стандартизации условий испытаний механич., термич. и физ.-хим. свойств пластмасс. И. Рез

55827. Изучение механизма старения поливинилхлорида термомеханическим методом. Каргин В. А., Штединг М. Н., Хим. пром-сть, 1955, № 3, 137—141

Для изучения механизма старения поливинилхлорида применен описанный ранее (РЖХим, 1956, 73081) термомеханич. метод. Первичным актом в процессе старения поливинилхлорида является отщепление HCl, сопровождаемое обрывом мол. цепи и возникновением реакционноспособных радикалов, которые могут либо инактивироваться, взаимодействуя с низкомолекулярными примесями, что приводит к деструкции, либо рекомбинироваться с другими цепными молекулами, образуя новые сшивающие связи. В присутствии O_2 воздуха развиваются окислительные процессы, также по цепному механизму, в сторону как деструкции, так и сшивания мол. цепей. Соотношение скоростей и направленность этих конкурирующих друг с другом процессов определяют поведение полимеров в условиях естественного и искусств. старения. Л. Песин

55828. Определение содержания мономера в полиметилметакрилате. Такаяма (ポリメチルメタアクリ

レート中の残存モノマーの定量法．高山雄二），分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 6, 367—372 (японск.; рез. англ.)

Предложен колориметрич. метод определения содержания малых кол-в (⩽1%) мономера в полиметилметакрилате, основанный на образовании окрашенной комплексной соли метилметакрилата и Fe^{3+}. Чувствительность метода ~0,05%, длительность определения 25 мин. Л. Песин

55829. **Разделение начальных продуктов конденсации мочевиноформальдегидных смол при помощи хроматографии на бумаге. Хамада** (ペーパークロマトグラフィーによる尿素樹脂中間體の分別について，浜田政忠），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Jndustr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 4, 286—291 (японск.)

Изучалось разделение при помощи хроматографии на бумаге низкомолекулярных продуктов конденсации мочевиноформальдегидных смол. В качестве элюента применяли смесь этанола, метанола и воды (3 : 3 : 1). Хроматографирование вели на фильтровальной бумаге № 50 при т-ре 18—24° в течение 8 час. Для проявления применяли реактив Торенса (6,3% $AgNO_3$, 5,4% KOH) или 0,3%-ный р-р нингидрина (в 5%-ном р-ре уксусной к-ты в бутаноле). Были установлены следующие значения коэфф. продвижения R_f: диметиловый эфир диметилолмочевины 0,75 (предположительно); метиловый эфир монометилолмочевины 0,71 (предположительно); диметилолмочевина 0,65; монометилолмочевина 0,60; мочевина 0,58; метиленбисметилолмочевина 0,56 (предположительно); монометилолметилендимочевина 0,50 (предположительно); метилендимочевина 0,42; диметилентримочевина 0,35 (предположительно). Установлено, что значения R_f увеличиваются в следующей последовательности: метиленовые соединения < мочевина < метилольные соединения < эфиры метилольных соединений. Описан синтез указанных промежуточных продуктов. В. Иоффе

55830. **Хроматография на бумаге фенольных, мочевинных и меламиновых смол в начальный период их образования. Канто** (フェノル樹脂，尿素樹脂，メラミン樹脂初期生成物のペーパークロマトグラフィー，垣内弘），化學 Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 1, 83—87 (японск.)

Начальный период конденсации фенольных, мочевинных и меламиновых смол изучался при помощи хроматографии на бумаге. Для фенолформальдегидных смол использовалась в качестве элюента смесь *н*-бутанола, бензола и воды в объемном соотношении 1 : 19 : 20 (верхний слой) и в качестве проявляющего р-ра диазотированная сульфаниловая к-та. Были установлены следующие значения R_f; фенол 0,69; *n*-оксибензиловый спирт 0,16; *o*-оксибензиловый спирт 0,43; 2,4′диоксидифенилметан 0,82. При использовании в качестве элюента смеси *n*-бутана и 29%-ного водн. NH_3 в объемном соотношении 4 : 1 (верхний слой) и в качестве проявителя р-ра в ацетоне продукта р-ции диазотированного *n*-нитроанилина с HBF_4 найдены значения R_f: фенол 0,93; *o*-оксибензиловый спирт 0,84; *м*-оксибензиловый спирт 0,81; *n*-оксибензиловый спирт 0,79; 2,4-диметилолфенол 0,61; 2,6-диметилолфенол 0,67; 2,4,6-триметилолфенол 0,34; 4,4′-*бис*-(2,6-диметилолоксифенил)метан 0,48. Начальный период конденсации мочевиноформальдегидных смол изучался с элюентом из смеси спирта, CH_3OH и воды в объемном соотношении 3 : 1 : 1 и реактивом Торенса. Были установлены значения R_f: диметоксиметилмочевина 0,75; диметилолмочевина 0,64; метилолмочевина 0,60; мочевина 0,57; метиленбисметилолмочевина 0,53; метилолметилендимочевина 0,51; метилендимочевина 0,42. Изучение начального периода конденсации меламиноформальдегидных смол при соотношении меламина и формальдегида 1 : 3,3, pH 8,5—9,0 и т-ре 60—70° проводилось элюентом из смеси бутанола, спирта и воды в объемном соотношении 4 : 1 : 2 и реактивом Торенса. Были установлены значения R_f: гекса- и пентаметилолмеламин 0 57, тетраметилолмеламин 0,52; триметилолмеламин 0,47; диметилолмеламин 0,37; метилолмеламин 0,26; меламин 0,20. В. Иоффе

55831. **Модуль упругости пластических масс как функция времени и температуры. Уибер, Робертсон, Барто** (Time-and temperature-dependent modulus concept for plastics. Weber C. H., Robertson E. N., Bartoe W. F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1311—1316 (англ.)

Расчет конструкций из пластмасс по модулю упругости, определенному обычным методом кратковременного испытания, оказался неудовлетворительным. Разработан простой метод испытаний, дающий гораздо более реальные значения модуля упругости в зависимости от времени и т-ры, при которых производились определения. В логарифмич. системе координат зависимость между модулем упругости и длительностью нагрузки выражается прямой линией. Применение функционально зависящего от времени и т-ры модуля в расчетных ф-лах на прочность для подсчета прогибов конструкционных элементов из пластмасс вполне оправдано. Е. Хургин

55832. **Расчет конструкций из пластических масс в системах, находящихся под сложной статической нагрузкой. Мак-Лауд** (Design of plastic structures for complex static stress systems. MacLeod A. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1319—1323 (англ.)

Показатели физ. свойств пластмасс, в частности предел прочности и модуль упругости, используемые при расчетах конструкционных элементов, являются функцией времени и определяются по их значениям при кратковременном испытании с поправочными параметрами, которые легко подсчитываются по приведенным ф-лам, в основу которых положено предположение о пропорциональности между напряжением и деформацией и о зависимости коэфф. пропорциональности от времени. Приведены расчетные ур-ния для прогиба балок и пластинок, кручения стержней, продольного изгиба колонн, труб и резервуаров под действием гидростатич. давления. Параллельно приведены эксперим. данные по всем этим конструкционным элементам. Расхождения находятся в допустимых пределах. Е. Хургин

55833. **Поливинилхлорид и полиэтилен как важнейшие антикоррозионные пластмассы. Зехтлинг** (Polyvinylchlorid und Polyäthylen, die wichtigsten korrosionsbeständigen Kunststoffe. Saechtling Hansjürgen), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, **27**, № 10, 602—604 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены данные о хим. стойкости обоих полимеров по отношению к неорганич. химикатам и органич. р-рителям, об их механич. свойствах при разных т-рах, методах переработки в изделия и применении в хим. аппаратостроении. Е. Хургин

55834. **Полиэтилен. Пейтон** (Polyethylene. Paton J. B.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 540—542, 544, 546 (англ.)

Описано выдавливание полиэтиленовой пленки и труб, нанесение пленки на бумагу и на провод. Рассмотрены оптимальные условия процесса и требования к оборудованию. Л. Песин

55835. **Полиэтилен. Развитие производства полиэтилена. Кнейп** (Polyäthylen — die Entwicklung eines Kunststoffes. Kneip Werner), Chem. Ind., 1955, **7**, № 6, 297—299 (нем.)

Описана история развития произ-ва и применения

полиэтилена, даны планы развертывания произ-ва его в ФРГ по методу Циглера (при низком давлении). И. Рез

55836. **Влияние молекулярного веса и полидисперсности на температуру хладоломкости полиэтилена.** **Коломбо** (L'influenza del peso molecolare e della distribuzione dei pesi molecolari sulla temperatura di fragilità del polietilene. Colombo G.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 12, 982—984 (итал.)

Экспериментально исследована связь между мол. весом и т-рой хладоломкости полиэтилена. Мол. вес не является единственным фактором, влияющим на хладоломкость полиэтилена, большое значение имеет также полидисперсность. Малые добавки низкомолекулярной фракции резко ухудшают хладоломкость. И. Рез

55837. **Механические свойства полиэтилена и его индекс вязкости.** **Коломбо** (Le proprietà meccaniche del polietilene e il grado. Colombo E.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 11, 842—848 (итал.)

Механич. свойства полиэтилена находятся в линейной зависимости от логарифма индекса вязкости (показателя вязкости в расплавленном состоянии), обусловленного его средним мол. весом. Оценка полиэтилена по индексу вязкости принята в Англии (grade), США (melt index) и Италии (grado). И. Рез

55838. **Прозрачность полиэтилена.** **Феррари** (La transparenza del fertene. Ferrari M.), Materie plastiche, 1955, **21**, № 8, 670—671 (итал.)

Результаты измерений прозрачности пленок полиэтилена толщиной 0,1 *мм* в УФ-(200—280 *мμ*), видимой (380—760 *мμ*) и ИК-областях (1000—15 000 *мμ*) показывают, что полиэтилен прозрачен для УФ-лучей от 250 *мμ* и обладает узкими максимумами поглощения при 3500, 6850 и 13 800 *мμ*. Поэтому пленки из него (с добавкой антиоксиданта) рекомендуются для остекления парников и оранжерей. Срок службы таких пленок (толщиной 0,1 *мм*) 1—2 года при стоимости в 5 раз меньшей, чем у стекла. И. Рез

55839. **Полиэтилен для литья под давлением.** **Бозони** (Il fertene per stampaggio ad iniezione. Bosoni A.), Materie plastiche, 1955, **21**, № 1, 34—40 (итал.)

Описано применение итальянского полиэтилена (фертена) для литья под давлением, даны указания по подбору рабочих режимов и сортов материала применительно к форме, габаритам и назначению изделий. И. Рез

55840. **Жесткие теплостойкие полиэтилены.** **Кемпбелл** (Rigid heat-resistant polyethylenes. Campbell John B.), Mater. and Methods, 1955, **42**, № 1, 88—91 (англ.)

Приведена характеристика полиэтилена, получаемого при низком давлении, и изложены соображения о перспективах его применения. Отмечено, что новый материал выдерживает паровую стерилизацию при т-ре 121° и при этом размеры его изменяются на 2—4%; прочность на разрыв труб из него при 100° такая же, как у труб из обычного полиэтилена при ~20°. Вероятно, применение нового полиэтилена для изготовления аккумуляторных баков, труб и фиттингов, упаковочной пленки, деталей холодильников, игрушек, корпусов, радиоприемников, бутылок, кабельной изоляции и т. д. Л. Песин

55841. **Полимеры и сополимеры стирола.** **Вулфорд** (Styrene polymers and copolymers. Wolford E. Y.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 196—199 (англ.)

Дан краткий обзор свойств и областей применения полистирола общего назначения и трех спец. типов: с повышенной прочностью на удар, теплостойкого и хим. стойкого. Описаны также композиции полистирола со стекловолокном, поропласты и ориентированные нити и пленки. Л. Песин

55842. **Сплавы полимеров стирола.** **Эллиотт, Раст** (Styrene alloys. Elliott Paul M., Rust John B.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 200, 202—203 (англ.)

Рассмотрены сплавы полистирола со стиролбутадиеновым каучуком и стиролакрилнитрильного сополимера с бутадиенакрилнитрильным каучуком. Описана переработка этих сплавов литьем под давлением и непрерывным выдавливанием и основные области применения. Л. Песин

55843. **Полистиролы с повышенной прочностью на удар.** **Леметр** (Les polystyrènes résistant au choc. Lemaistre G.), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 7, 1—5 (франц.)

Дан обзор свойств и применения трех основных типов полистирола повышенной механич. прочности (полистирола высокого мол. веса, сополимеров стирола с акрилонитрилом или бутадиеном и сплавов полистирола или стиролбутадиенового сополимера с синтетич. каучуком). Отмечается быстрый рост доли указанных материалов в общем объеме произ-ва стирольных пластиков. И. Рез

55844. **Винилиденхлоридные смолы. IV. Сополимеризация в окислительно-восстановительной среде с помощью персульфата калия и бисульфита натрия.** **Маюми, Сибуя, Сугата.** **V. Сополимеризация винилиденхлорида с винилхлоридом при различных составах исходной смеси.** **Маюми, Итинохе, Ямаки, Фудзимото** (Vinylidene chloride resin. IV. Copolymerization by the oxidation—reduction process with potassium persulfate and sodium bisulfite. Mayumi Kanji, Shibuya Osamu, Sugata Seizo. V. Copolymeryzation of vinylidene chloride with vinyl chloride at varios feed composition. Mayumi Kanji, Ichinohe Seuchiro, Jamaki Kiyoshi, Fujimoto Satoshi), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6. 442—443, 444—446 (японск.)

Часть IV. Для сополимеризации винилхлорида (I) с винилиденхлоридом (II) (в ампуле, при 30° в течение 48 час.) брали 4 *г* **I**, 16 *г* **II**, 80 *мл* воды, 0,2 *г* CH_3COOH, 0,2 *г* CH_3COONa, персульфат K (**III**) (0,0625—0,25% от кол-ва мономеров), Na_2SO_3 (**IV**) (0,0625—1% от кол-ва мономеров) и детергент (0,0625—0,5% от кол-ва воды). Полученные полимеры нагревали при 150° в течение 1 часа и определяли потерю в весе; определены также т-ра размягчения, степень полимеризации, цвет и т. д. Сделан вывод, что для получения термически стабильной смолы с достаточно хорошим выходом следует брать >0,125% **III**, **IV** или эмульгатора (по отношению к кол-ву мономеров или воды). При уменьшении конц-ии **III** и **IV** выход сополимера снижается. Степень полимеризации максимальна (~420—430) при конц-иях **III** и **IV** 0,125 и 0,0625% к кол-ву мономеров соответственно.

Часть V. Сополимеры получены в автоклаве из 800 *г* смеси **I** и **II** (0—100 вес. % **I** к **II**), 3,2 *л* воды, 2 *г* **III**, 1 *г* **IV** и 0,64 *г* эмульгатора (40°, 10—30 час.). Прослежено изменение давления пара в ходе р-ции. Для полученных смол определены: содержание Cl, уд. вес. в CH_3OH, растворимость в тетрагидрофуране, степень полимеризации, т-ра размягчения, потеря в весе при нагревании и др. Уд. вес сополимера находится в отчетливой линейной зависимости от мол. % **II**, вычисленного по содержанию Cl. Растворимость смол максимальна, когда **I** и **II** берутся в сравнительно близких соотношениях; однако термич. стабильность и т-ры размягчения таких смол самые низкие. Часть III см. РЖХим, 1957, 42760. В. Иоффе

55845. Жесткие виниловые пластики. Малон (Rigid vinyls. Malone Jean F.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 229—230, 232—234 (англ.)

Даются характеристики двух типов жесткого поливинилхлорида: непластифицированного и модифицированного для повышения прочности на удар; рассматриваются свойства этих пластиков, их физ.-мех. показатели (в том числе зависимость прочности на разрыв от т-ры и холодная текучесть при разных нагрузках), стойкость к действию различных химикалиев и старение. Описаны методы изготовления из жестких поливинилхлоридных композиций коррозионностойких листовых материалов и труб и области их применения. Л. Песин

55846. Виниловые пластики. Гарвин (Vinyls. Garvin G. S.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 490, 492—494 (англ.)

Описаны свойства жестких поливинилхлоридных композиций и техника их переработки литьем под давлением. Указаны оптимальные режимы переработки и типы оборудования. Л. Песин

55847. Непластифицированный поливинилхлорид и его смеси с каучуком. Лафф (Rigid vinyls and rubber-resin blends. Laaff George S.), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 3, 158—159 (англ.)

Описана модификация жесткого поливинилхлорида немигрирующим пластификатором — бутадиенакрилонитрильным каучуком. Приведены свойства полученных смесей и спец. приемы изготовления изделий из них. И. Рез

55848. Измерение вязкости и вискозиметрические свойства дисперсий поливинилхлорида. Форке (Misura della viscosità e comportamento viscosimetrico delle dispersioni di cloruro di polivinile. Forquet Riccardo), Materie plastiche, 1955, **21**, № 5, 371—379 (итал.)

Разобраны методы измерения вязкости и реологич. характеристики дисперсий поливинилхлорида — пластизолей. Приведены результаты эксперим. исследования ряда пластизолей и показана зависимость применимости их для различных целей от реологич. свойств. И. Рез

55849. Применение латексов синтетических смол. I. Механизм образования пленок поливинилхлорида. Фудзии, Оцука (合成樹脂ラテックスの應用に關する研究．第1報．鹽化ビニル系ラテックスの皮膜形成機構について．藤井光雄，大塚保治），高分子化學，Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 119, 93—101 (японск.)

Изучался механизм образования пленок из 30%-ного поливинилхлоридного латекса при т-рах от ~20° до 120°. У полученных пленок определяли предел прочности на растяжение, а также зависимость их свойств от времени и т-ры сушки, содержания пластификатора и др. Установлено, что при увеличении содержания в пленке диоктилфталата т-ра пленкообразования снижается. В. Иоффе

55850. Применение «истинных» пластигелей на основе поливинилхлорида. Делорм (Mise en oeuvre des plastigels vrais à base de chlorure de polyvinyle. Delorme J.), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 3, 27—31; № 5, 44—45 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены методы переработки «истинных» пластигелей на основе поливинилхлорида спец. марки вручную (ортопедич. изделия), прессованием (подошвы, электроизоляционные детали), литьем под давлением (текстильные бобины и т. д.) и выдавливанием (профили). Даны примеры рецептур, наиболее пригодных для каждого метода переработки. Показано, что плотности «истинных» пластигелей после желатинизации при 160° значительно ниже, чем поливинилхлоридных «псевдо»-пластигелей того же состава и приведены зависимости плотностей от содержания в пластигелях наполнителей ($CaCO_3$, бентонита, каолина, асбеста, цемента, $BaSO_4$), различных стабилизаторов и стеарата Ca (загустителя). См. РЖХим, 1956, 56065. Л. Песин

55851. О применении пластмасс, в частности поливинилхлорида (винидура) в качестве материала сосудов для хранения фтористого водорода. Шмидт, Шмидт (Über die Verwendung von Plasten, speziell Polyvinylchlorid (Vinidur), als Gefäßmaterialien für Fluorwasserstoff. Schmidt Hermann Dietrich, Schmidt Hans), Chem. Technik, 1955, **7**, № 6, 358—359 (нем.)

Рассмотрены возможности изготовления сосудов для хранения безводн. H_2F_2 из пластмасс, в особенности из поливинилхлорида, который после длительной выдержки в жидком H_2F_2 дает привес максимально на 5%, уменьшающийся при последующей выдержке на воздухе до 2%. Сосуды, трубы, краны и т. п. из поливинилхлорида применимы при т-рах от —190° до +70°. И. Рез

55852. Политетрафторэтилен.—(Tetrafluoroethylene.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 569—570, 572, 574 (англ.)

Дан состав политетрафторэтиленовых композиций для переработки выдавливанием, технологич. режим процесса и свойства получаемых изделий. Л. Песин

55853. Альгофлон — новый тип политетрафторэтилена. Швейнихен (Algoflon la nuova resina politetrafluoroetilenica. Schweinichen J. von), Materie plastiche, 1954, **20**, № 11, 849—857 (итал.)

Описаны свойства и применение альгофлона — политетрафторэтилена фирмы Монтекатини. И. Рез

55854. Наполненные фторопласты как новые материалы для радиодеталей. Раднер (Filled fluorocarbons-new component materials. Rudner Merritt A.), Electr. Manufact., 1955, **55**, № 2, 80—87, 326 (англ.)

Введением соответствующих наполнителей в политетрафторэтилен могут быть получены изоляционные, магнитные и полупроводниковые материалы с ценными технич. свойствами. Приводится перечень применяемых наполнителей и их основные свойства, описываются технология приготовления смесей, электрич. и механич. свойства материалов и области их применения. Наполненные фторопласты обладают рядом улучшенных свойств: крип может быть снижен в 10 раз, сопротивление износу повышается в 500 раз, жесткость в 4—5 раз, теплопроводность в 5—10 раз, прочность на сжатие в 3—4 раза, твердость на 10%; при этом сохраняются низкий коэф. трения, теплостойкость, погодостойкость, негорючесть, низкое водопоглощение, превосходные диэлектрич. свойства, высокая прочность на изгиб. Отрицательный эффект оказывается на удлинение и ударную вязкость. С. Шишкин

55855. Пропитанные политетрафторэтиленом самосмазывающиеся подшипниковые материалы. Томсон (PTFE impregnated self-lubricating bearing materials. Thomson A. G.), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 4, 207 (англ.)

Пропитка изготовленных методами порошковой металлургии пористых подшипников из меди, нержавеющей стали и фосфористой бронзы производится либо впрессовыванием листового политетрафторэтилена (I) в поверхность указанных подшипников при т-ре пластич. течения, либо пропиткой пористых подшипников с крупностью зерна >200 меш водн. дисперсиями I с последующим запеканием. Т-ра спекания I снижается облучением в тепловом реакторе при дозе 45×10^{17} нейтронов в 1 *мл* или прогревом при 500° в течение 30—60 мин. Подобный I хрупок и может быть измельчен в порошок; он рекомендуется в виде водн. или масля-

ных дисперсий для смазок при экстремальных давлениях или для пропитки пористых корпусов подшипников. И. Рез

55856. Политрифторхлорэтилен. **Хониш, Верстег** (Fluorothene. Honish J. K., Versteeg J. H.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 486—488, 490 (англ.)

Описана переработка политрифторхлорэтилена литьем под давлением и прессованием, указаны оптимальные режимы переработки. Л. Песин

55857. Замедляющее действие винилацетилена на полимеризацию винилацетата. **Усами, Укита, Коминами** (Retarding effect of vinyl acetylene on the polymerization of vinyl acetate. Usami Shiro, Ukito Junji, Kominami Tugio), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 103, 466—471 (японск.)

Изучено действие винилацетилена (I), дивинилацетилена (II) и CH_3CHO (III) на блочную полимеризацию (П) винилацетата при 60° (катализатор — перекись бензоила, 0,05%). II почти не оказывает влияния на индукционный период П, но даже в небольших кол-вах замедляет П. II и III оказывают независимое действие на П: II является замедлителем, III — переносчиком цепей. I оказывает замедляющее действие, как и II. Это объяснено с точки зрения теории сополимеризации. Э. Тукачинская

55858. Влияние добавки солей на полимеризацию акриловой кислоты в водном растворе. **Ито, Симидзу, Судзуки** (アクリル酸の水溶液重合における共存塩類の影響について．伊藤博夫，清水昭二，鈴木重成），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 4, 278—280 (японск.)

Изучалось влияние NaCl и других солей на полимеризацию акриловой к-ты и ее натровой соли в водн. р-ре. Установлено, что при начальном pH р-ра 2,4—8,6 конц-ия NaCl, константа скорости р-ции полимеризации и мол. вес полимера находятся в линейной зависимости. Наибольшее влияние на скорость р-ции наблюдалось при pH 8,6. В 2 н. NaCl энергия активации р-ции полимеризации $CH_2{=}CHCOO\,Na$ равна 15,2 *ккал*, при этом наличие NaCl значительного влияния на полимеризацию не оказывает. Щел. ионы образуют ряд $Na^+ > K^+ > NH_4$ по их влиянию на полимеризацию акриловой к-ты. В. Иоффе

55859. Диэлектрические свойства кетонных смол. **Рaштон** (The dielectric properties of ketone resins. Rushton E.), Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1954, № L/T302, 1—13, рис. 1—8 (англ.)

Исследовались диэлектрич. свойства (ДС) чистой кетонной смолы (КС) (продукта полимеризации метилизопропенилкетона, мол. в. 42000) в интервале т-р от —70 до +200° и в области частот от 65 *гц* до 24 000 *Мгц*. В нормальных условиях КС близка по свойствам к идеальным диэлектрикам. С ростом частоты диэлектрич. потери (tg δ) монотонно уменьшаются от 0,03 для силовых частот до 0,01 для области сантиметровых волн. Явлений, связанных с дипольной ориентацией дебаевского типа, в этих условиях не обнаруживается. В этом же интервале частот диэлектрич. проницаемость (ε) снижается с 3,5 до 2,9. Чистая бесцветная КС способна поглощать влагу в кол-ве до 1% по весу, но это мало изменяет ее ДС. При т-ре ~100° наблюдается резкое возрастание потерь, явно связанное с эффектом дипольной ориентации. При этом ε возрастает до 8—12, а tgδ проходит через острый максимум, достигая значений ⩾0,2. Загрязненные образцы КС, имеющие коричневую или зеленую окраску, обладают более высокими по сравнению с чистыми материалами значениями ε и tgδ. В этом случае повышение влагосодержания приводит к дальнейшему существенному возрастанию ε и tgδ. М. Р.

55860. Использование полиэлектролитов для кондиционирования почв. **Лонджаве** (Polielettroliti e condizionatori del terreno. Longiave C.), Materie plastiche, 1955, **21**, № 7, 539—542 (итал.)

Рассмотрено получение полиэлектролитов анионного (производные акриловых смол и сополимеры винилацетата и малеинового ангидрида), катионного (бромид поли-2-метил-5-винил-N-бутилпиридина) и амфотерного (сополимер 2-винилпиридина и метакриловой к-ты) типов и их применение для улучшения структуры почв. До сего времени не получено однозначных результатов, характеризующих пользу применения полиэлектролитов для указанных целей. И. Рез

55861. О фотохимическом изготовлении печатных шаблонов из поливинилового спирта. **Дёкке** (Über die photochemische Herstellung von Filmdruckschablonen mit Polyvinylalkohol. Döcke Werner), Textil-und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 5, 317—318 (нем.)

Описан способ изготовления печатных шаблонов из поливинилового спирта на перлоновой сетке. Состав р-ра: 1000 *мл* 8%-ного водн. поливинилового спирта, 80 *мл* конц. р-ра $(NH_4)_2CrO_4$ и 1 *г* кристаллич. $K_2S_2O_8$. После нанесения р-ра пленка сушилась, экспонировалась и промывалась водой при 40—50°. После снятия шаблонов пленку отверждали при 120°. Улучшение свойств пленок достигалось промывкой шаблонов р-ром формалина. Применение поливинилового спирта для печатных шаблонов сокращает время их изготовления. Г. Смирнова

55862. Применение акрилонитрила для изготовления пластмасс. **Черния** (L'acrilonitrile nelle materie plastiche. Cernia E.), Materie plastiche, 1955, **21**, № 4, 210—213 (итал.)

Акрилонитрил (I) при введении его в состав различных сополимеров повышает т-ру размягчения, стойкость к воздействию хим. агентов, твердость, ударостойкость, сопротивление изгибу и воздействию атмосферных факторов. Пром-сть производит сополимеры I со стиролом, поливинилхлоридом и др.; сополимер I с бутадиеном применяется также для модификации фенольных смол; I используют для модификации полиэфирных смол. И. Рез

55863. Прессованные изделия из «гипалона» для работы при высоких температурах. — («Hypalon» mouldings for high-temperature service.—), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 3, 139 (англ.)

Хлорсульфонированный полиэтилен («гипалон») — новый эластомер фирмы Дюпон, содержащий 26—29% хлора и 1,3—1,7% серы, отличается превосходными тепло- и озоностойкостью и высоким электрич. сопротивлением. Приведена рецептура материала на основе «гипалона», его свойства и условия переработки в изделия методами прямого и литьевого прессования. И. Рез

55864. Виниловые полимеры и сополимеры. **Рид** (Vinyl polymers and copolymers. Reed M. C.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 217—218, 220—222, 224 (англ.)

Дан краткий обзор методов получения и свойств виниловых полимеров и сополимеров: поливинилхлорида, поливинилацетата, сополимеров винилхлорида с винилацетатом, поливинилацеталей, поливинилиденхлорида и сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом, поливинилового спирта, простых поливиниловых эфиров, поливинилпирролидона, поливинилкарбазола. Описаны различные применения виниловых полимеров, в том числе получение пластикатов, пластигелей и дисперсий из поливинилхлорида, клеев и лаков из поливинилацетата и др. Л. Песин

55865. Кумарон-инденовые, нефтяные и политерпеновые смолы. Пауэрс (Coumarone-indene, petroleum, and polyterpene resins. Powers P. O.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 82—84 (англ.)

Кратко описаны методы получения и свойства углеводородных (кумарон-инденовых, нефтяных и политерпеновых) смол, а также основные области их применения в лакокрасочной пром-сти, в произ-ве цветного асфальта, для добавки к другим смолам с целью удешевления и т. д. Л. Песин

55866. Фурановые смолы. Делмонт (Furan resins. Delmonte John), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 133 (англ.)

Кратко охарактеризованы основные типы фурановых смол, получаемых: 1) полимеризацией фурфурилового спирта, 2) конденсацией последнего с фурфуролом или формальдегидом, 3) конденсацией фурфурола с кетонами. Основные области применения: покрытия, клеи, пропиточные составы и слоистые материалы. Л. Песин

55867. Эпоксидные смолы. Суокхеймер (Epoxy resins. Swackhamer F. S.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 101—105 (англ.)

Дан химизм образования эпоксидных смол, описаны основные типы отвердителей для них. Приведены таблицы свойств литых эпоксидных смол, стеклотекстолита и клеев. Указаны основные области применения этих продуктов. Л. Песин

55868. Достижения в области отверждения эпоксидных смол. Нарракотт (Recent developments in the curing of epoxide resins. Narracott E. S.), Brit. Plastics, 1955, **28**, № 6, 253—256 (англ.)

Описано применение аддуктов аминов, солей аминов и полиамидов в качестве отвердителей эпоксидных смол, а также модификация последних фенолформальдегидными смолами и стиролом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 11864. И. Рез

55869. Полиэфирные смолы. Сайас (Polyester resins. Sias C. B.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 176—178 (англ.)

Приведена краткая характеристика трех основных классов полиэфирных смол: 1) насыщ. полиэфиров, 2) ненасыщ. полиэфиров и 3) полифункциональных ненасыщ. полиэфиров. Описано их применение в слоистых материалах, литых и прессовочных композициях, для волокон, пленок, покрытий, эластомеров и поропластов. Л. Песин

55870. Алкидные пластики. Мойлан (Alkyds. Moylan J. J.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 508, 510, 512, 514 (англ.)

Кратко охарактеризованы алкидные прессматериалы 3 типов: гранулированные, мягкие листовые и усиленные стеклом. Описаны их технологич. свойства, области применения, прессование изделий из них, необходимое оборудование, режимы и некоторые особенности переработки. Л. Песин

55871. Состав полиэфирных смол и их устойчивость к царапанию. Гото, Янагихара (ポリエステル樹脂の組成とその耐磨耗性，後藤憲三，柳原光太郎)，高分子化學. Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, **12**, № 121, 224—229 (японск.)

Изучалась устойчивость к царапанию ненасыщ. полиэфирных смол, приготовленных из малеинового и фталевого ангидридов и пропилен-, диэтилен- или триэтиленгликолей и отвержденных в присутствии стирола, винилацетата или метилметакрилата. Установлено, что устойчивость к царапанию испытывавшихся материалов повышалась по мере увеличения длины цепи гликоля, а также увеличения способности мономера к образованию поперечных связей. Изучалась также зависимость между твердостью, уд. ударной вязкостью, диэлектрич. постоянной и устойчивостью к царапанию. Результаты опытов представлены графически и в таблицах. В. Иоффе

55872. Новые синтетические материалы на основе полиэфиров и диизоцианатов. Роз (New polyester-isocyanate synthetics. Rose Kenneth), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 3, 112—113 (англ.)

Новые синтетич. материалы — продукты р-ции линейных эфиров адипиновой к-ты и гликолей с диизоцианатами могут быть получены в виде эластомеров с превосходной маслостойкостью и стойкостью к истиранию, а также в виде пенопластов со строго регулируемой плотностью и прочных износостойких покрытий. И. Рез

55873. Мочевиноформальдегидные пластмассы. Меррей (Urea formaldehyde. Murray E. H.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 526—527, 530 (англ.)

Дана технология переработки мочевиноформальдегидных прессматериалов, рассмотрены рациональные конструкции прессформ, а также методика прессования крупногабаритных корпусов теле- и радиоприемников с предварительным ВЧ-подогревом материала. Л. Песин

55874. Меламиноформальдегидные пластмассы. Уэст (Melamine formaldehyde. West H. J.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 514, 516—517, 520—521 (англ.)

Дан обзор условий хранения, таблетирования, предварительного подогрева, параметров прессования и прессовочных свойств меламиноформальдегидных прессматериалов. Приведены возможные дефекты изделий и способы устранения их. Л. Песин

55875. Подшипники из полиамидов. Пекхаус (Lagerungen aus Polyamid. Peckhaus H.), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 57, 829—830 (нем.)

Подшипники из полиамидов характеризуются высокой износоустойчивостью и при небольших нагрузках (напр., 14 $кГ/см^2$ при скорости 2,6 *м/сек*) успешно работают без смазки. Коэф. трения полиамида по стали 0,15; максим. нагрузка при работе без смазки 35—40 $кГ/см^2$, с водяной смазкой 70—80 $кГ/см^2$, с масляной 120 $кГ/см^2$. В связи с низкой теплопроводностью полиамидов (0,22 *ккал/м°* С час) вкладыши из них лучше делать возможно более тонкостенными. Зазор дают ≈ 0,5% от диаметра вала. Для достижения равновесной влажности материал выдерживают 4 часа в воде при 90°; для снятия напряжений рекомендуется выдержка в масле при 120—130° в течение 30 мин. Л. Песин

55876. Некоторые данные производственных испытаний силоновых втулок с учетом кристаллической структуры силона. Гилкен, Тршешняк (Několik poznatků z provozních zkoušek se silonovými pouzdry so zřetelem na krystalinitu silonu. Hilken Ivar, Třešňák Zdeněk), Dopravni techn., 1956, **4**, № 6, 159—162 (чеш.)

Силоновые втулки для подшипников локомотивов изготовлялись из материала, полученного полимеризацией в течение 24 час. при 250° ε-капролактама с 3% аминокапроновой к-ты. Микрорентгенограммы показали, что лучшие результаты дает полиамид, кристаллич. строение которого выражается двумя концентрич. кругами, что зависит от термич. условий произ-ва изделий. Е. Стефановский

55877. Бактериостатические пленки из найлона. Де-Фрис, Леонард (Bacteriostatic nylon films. DeFries Myron G., Leonard Fred), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 4, 238—242 (англ.)

Найдено, что *бис*-(2-окси-3,5,6-трихлорфенил-метан, пропил-*n*-оксибензоат и *бис*-(2-меркапто-4.6-дихлорфенил) придают бактериостатич. свойства найлоновым покрытиям, как это показала проверка на культурах *Micrococcus*

pyogenes var. *aureus* (*Staphylococcus aureus*) в чашках Петри (добавлялись кусочки кожи, покрытой найлоном или найлоновой пленки). Такие покрытия могут быть применены на кожаных гильзах протезов для защиты ран и ожогов и т. д. Названные антисептики также повышают стабильность р-ров найлона. И. Рез

55878. Получение этилполисиликата. О к а в а р а, К о, В а т а с э (エチルポリシリケートの製造. 大河原六郎, 江英彦, 渡瀬武男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 10, 785—787 (японск.)

При непрерывном прямом синтезе этилполисиликата (этилсиликат 40) (I) из $SiCl_4$ и C_2H_5OH (91—98,5 вес. %) образуются твердые полимеры, особенно в разб. C_2H_5OH с максим. выходом I ~ 70%. Для получения I с большим выходом рекомендуется следующий способ. Смешивают 1 моль $SiCl_4$ и 2 моля C_2H_5OH при 0°; в полученный этилхлоросиликат по каплям добавляют 2 моля C_2H_5OH (70—80%) при 25° и через эту смесь пропускают воздух при 40° в течение 100—180 мин. для удаления HCl. Выход I (уд. в. 1,03—1,06; содержание SiO_2 38—41%) 85—90%. Э. Тукачинская

55879. Термопластичная водорастворимая синтетическая смола. Г р е м и н г е р, С у а й н х а р т, М а с б е р г (Thermoplastic water-soluble synthetic gum. G r e m i n g e r George K., S w i n e h a r t Richard W., M a a s b e r g Albert T.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 156—160 (англ.)

Оксипропилметилцеллюлозы «метоцел HG» и «метоцел 2602» получаются при взаимодействии алкалицеллюлозы с CH_3Cl и $CH_2CH_2CH_2O$ с последующей промывкой кипящей водой. Они сочетают ряд свойств производных целлюлозы, растворимых в органич. р-рителях и гидрофильных синтетич. смол. Это неионные поверхностноактивные в-ва, которые могут перерабатываться методами горячего формования в изделия, растворимые в воде. И. Рез

55880. Полифункциональные перекиси как инициаторы виниловой полимеризации. Х а н, Ф и ш е р (Mehrfunktionelle Peroxyde als Initiatoren der Vinylpolymerisation. H a h n W., F i s c h e r A.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 1, 36—49 (нем.; рез. англ.)

Описаны методы приготовления макромолекулярных перекисей. Би- и полифункциональные перекиси были применены для инициирования полимеризации метилметакрилата. Для бифункциональных перекисей инициирования полимеризации бирадикалами не установлено. В случае полифункциональных перекисей, вхождение инициаторов в состав полимера приводит к образованию разветвленных полимеров. В качестве бифункциональных перекисей, использовали: *бис*-(*трет*-бутил) перадипат и *бис*-гидроперекись диметилгексина, а в качестве полифункциональных — поли-*трет*-бутилперакрилат, перекись полиакрилилбензоила и сополимер метилметакрилата с гидроперекисью изопропенила. См. РЖХим, 1957, 1161. Л. Песин

55881. Окисление полистирола и поли-*n*-изопропилстирола. Х а н, Л е х т е н б е м е р (Die Peroxydation von Polystyrol und Poly-*p*-isopropylstyrol. H a h n W., L e c h t e n b ö h m e r H.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 1, 50—64 (нем.; рез. англ.)

Окисление полистирола идет очень трудно и выход перекисных соединений незначителен. Так, после 650 час. пропускания O_2 через р-р полистирола в диоксане при 75° и 6 *ати* продукт содержал лишь 2,15% O_2, частично перекисного. Поли-*n*-изопропилстирол, напротив, подобно кумолу, легко образует перекисные соединения: после 288 час. окисления в тех же условиях продукт содержал O_2 11,6%, в том числе 5,12% активного O_2, после 384 час. 19,5% O_2, из них 3,76% активного O_2. Перекисные соединения поли-*n*-изопропилстирола оказались весьма активными инициаторами полимеризации метилметакрилата, в то время как продукты окисления полистирола оказывали только слабое инициирующее действие. См. РЖХим, 1957, 55880. Л. Песин

55882. Применение аминосульфоновых кислот в качестве катализаторов скрытого отверждения карбамидных смол. А к и т а, Н а г а и (尿素樹脂の潜伏性硬化劑としてのアミノスルホン酸の觸媒作用に關する研究. 秋田務, 長井登之雄), 高分子化學, Кобунси Кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 119, 125—130 (японск.)

Изучались катализаторы скрытого отверждения карбамидных смол, для чего синтезировались аминоэтан- и аминометансульфоновая к-ты и их N-алкилпроизводные. Было установлено, что слабоосновные соли аминометансульфоновой к-ты оказывали более сильное каталитич. действие, нежели сама к-та. Рассмотрены некоторые теоретич. вопросы каталитич. отверждения. В. Иоффе

55883. Исследования в области синтеза новых пластификаторов. И с и и, Я м а с и т а (新可塑劑の合成研究. 石井義郎, 山下雄也), 油脂化學協會誌 Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1953, **2**, № 5, 21—28 (японск.)

Дан обзор работ японских авторов по синтезу новых пластификаторов на основе продуктов хлорметилирования ароматич. углеводородов и солей алифатич. к-т или левулиновой к-ты, а также на основе эфиров γ-арилвалериановой, β-арилпропионовой и тиодивалериановой к-т и эфиров полиэтиленгликоля и 2,5-диоксиметилтетрагидрофурана. Приведены свойства виниловых пластикатов с этими пластификаторами. В. Иоффе

55884. Пластификаторы для поливинилхлоридных смол. Производные итаконовой кислоты. К н у т, Б р у и н с (Plasticizers for poly(vinyl chloride) resins. Itaconic acid derivatives. K n u t h Charles J., B r u i n s Paul F.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 8, 1572—1578 (англ.)

Для оценки их применимости в качестве пластификаторов был изготовлен ряд производных итаконовой к-ты, которые применялись для пластификации смолы VYNW (сополимер 95% винилхлорида и 5% винилацетата). Хорошими пластифицирующими свойствами обладают *н*-октиловый, 1-метилгептиловый, нониловый, циклогексиловый и тетрагидрофурфуриловый эфиры итаконовой к-ты. Взаимодействием итаконовых эфиров с первичными аминами были получены эфиролактамы и амидолактамы; первые обладают хорошими, а вторые слабыми пластифицирующими свойствами. Эффективными пластификаторами оказались полимерные эфиры, напр. полибутилитаконат, полученный полимеризацией дибутилитаконата при 150° в присутствии перекиси бензоила. Этот пластификатор дает пластикат большей термостойкости, чем диоктилфталат, не мигрирует и образует стабильные пластизоли. Полимеры метилового, этилового, *н*-пропилового, изопропилового, изобутилового, амилового, *н*-гексилового и *н*-октилового эфиров итаконовой к-ты оказались менее эффективными пластификаторами, чем полибутилитаконат. С. Шишкин

55885. Миграция пластификаторов поливинилхлорида. Б о л о н ь я (Migrazionea dei plastificanti del P. V. C. B o l o g n a L.), Materie plastiche., 1955, **21**, № 2, 128—131 (итал.)

Сделан обзор методов изучения миграции пластификаторов поливинилхлорида и приведены результаты эксперим. исследований. И. Рез

55886. К вопросу миграции пластификаторов. Т и н и у с, К а р у ц (Zum Problem der Weichmacher-Wanderung. T h i n i u s Kurt, K a r u t z Eva), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 12, 461—468 (нем.)

Даны методы и результаты эксперим. изучения миграции пластификаторов поливинилхлорида. И. Рез

55887. Смешанные пластификаторы для виниловых кислот. Уортман (Mixed plasticizers for vinyls. Wartman L. H.), Brit. Plastics, 1955, **28**, № 1, 32—33 (англ.)

Предложен метод расчета свойств (напр., твердости, морозостойкости и др.) виниловых пластикатов, полученных со смесями пластификаторов, исходя из предположения об аддитивности этих свойств. Значение каждого показателя, $\bar{X}$ вычисляют по ф-ле: $\bar{X} = A'. X_a / E_a + B'. X_b / E_b + C' / X_c / E_c + \ldots$, где A', B' и C' обозначает конц-ию пластификаторов A, B и C в смеси в частях на 100 ч. смолы; X_a, X_b и X_c — значение данного показателя в пластикатах при конц-ии пластификаторов A, B и C, равной E_a, E_b и E_c, соответственно, а E_a, E_b и E_c — конц-ии пластификаторов A, B или C, необходимое для придания пластикату такой же твердости, как твердость искомой смеси. Ошибка при этом не превышает обычной ошибки измерения. И. Рез

55888. Пресспорошки, формовочные материалы и машины для их переработки. Иваи (プラスチックスの成型材料と成型機械の關連・岩井信次), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 5, 4—8 (японск.)

Кратко описаны свойства и методы переработки фенольных и карбамидных пресспорошков, а также формовочных материалов на основе полихлорвинила, полиакрилатов, полиэфирных смол, полистирола, полиэтилена и полиамидов. В. Иоффе

55889. Формование пластизолей. Кауфман (Plastisol molding. Kaufman W. J.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 630, 632—636 (англ.)

Описаны свойства пластизолей и формование изделий из них окунанием, заливкой в форму, центробежным формованием, литьем под низким давлением или комбинацией нескольких методов. Л. Песин

55890. Литье под давлением. Акриловые пластики. Фрейганг (Injection molding. Acrylics. Freygang G. G.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 452—453, 455, 457—458, 460 (англ.)

Изложены принципы подбора мощности литьевых машин и конструкций литьевых форм в зависимости от типа перерабатываемого полиметилметакрилата. Приведены технологич. данные о предварительной подсушке материала, условиях формования, усадках и получении изделий стабильных размеров. Описана техника формования крупногабаритных изделий, при изготовлении которых рекомендуется точная весовая дозировка материала, спец. система охлаждения и термич. обработка изделий. Рассмотрены дефекты изделий из полиметилметакрилата и способы их устранения. Л. Песин

55891. Прессование и пресслитье. Фенопласты. Гудзетти (Compression and Transfer Molding. Phenolics. Guzetti A. J.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 500—502, 504, 506—508 (англ.)

Рассмотрено прессование и пресслитье фенопластов и отдельные вопросы технологии переработки: таблетирование и предварительный подогрев, подбор оптимальных условий прессования, рациональная конструкция прессформ, факторы, влияющие на величину усадки при формовании и скорость отверждения и условия, облегчающие распрессовку. Л. Песин

55892. Механизированные способы переработки полиэфирных смол. Стивенсон (Mechanical applications of polyester resins. Stevenson J. R.), Plastics, 1955, **20**, № 214, 146—148, 162 (англ.)

Рассмотрены механизированные способы переработки полиэфирных смол со стекловолокнистым наполнителем для изготовления силовых конструкций и других изделий, применяемое оборудование и инструмент, а также некоторые физ.-хим. свойства получаемых материалов. И. Рез

55893. Формование термопластичных листовых материалов. Буцко, Страттон (Thermoplastic sheet forming. Butzko Robert L., Stratton E. Bowman, Jr), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 580, 582—583 (англ.)

Сделан обзор свойств и областей применения листовых материалов, перерабатываемых вакуумным формованием. Рассмотрены основные типы таких материалов: полиэтилен, сополимеры стирола, виниловые сополимеры, ацетилцеллюлозные и ацетобутиратцеллюлозные пластики, листовые акриловые пластики и др. Л. Песин

55894. Повышение качества формовых изделий из фторопластов. Джаннотта (Upgrading fluorocarbon moldings. Ciannotta Carmen R.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 2, 125—126, 128, 131 (англ.

55895. Эластичные флаконы из полиэтилена. Тейлор (Polyethylene squeeze bottles. Taylor Don), Canad. Plastics, 1955, May, 42—44, 51 (англ.)

Описана технология изготовления из полиэтилена флаконов и бутылей для хранения и транспортировки, а также (при наличии распылительного сопла) для пульверизации косметич. и хим. составов, и перспективы развития применения такой тары. И. Рез

55896. Оборудование и методы.— (Machinery and methods.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, №1A, 583—584, 586—588, 590—591 (англ.)

Описано оборудование и методы переработки листовых пластиков вакуумным формованием, в его различных вариантах, горячей штамповкой, вытяжкой, гибкой и т. д. Л. Песин

55897. Панели из усиленных пластиков. Коффин (Reinforced plastic panels. Coffin John G.), Mach. Design, 1957, **29**, № 2, 114—116, 118, 120 (англ.)

На основе опыта фирмы Шевроле по промышленному изготовлению спортивного автомобиля «Корвет» с пластмассовым кузовом дано сравнение веса, прочности, стойкости к коррозии, ударам и изгибу кузовов из стали и из полиэфирного стеклопластика, а также рекомендации в отношении конструкций клеевых швов на пластмассовых кузовах. В. Пахомов

55898. Теплостойкие стеклотекстолиты на полиэфирных смолах. Камминге, Ботуик (Heat-resistant polyester laminates. Cummings W., Botwick M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 7, 1317—1319 (англ.)

В настоящей работе изучено влияние различных мономеров, примененных в сочетании с триаллилциануратом, на теплостойкость ненасыщ. полиэфиров. Композиции приготовляли смешением мономеров (50% по весу) с алкидами при 60—70°, после чего добавляли 2% перекиси бензоила в виде пасты в стироле. Стеклотекстолит готовили пропиткой 14 слоев стеклянной ткани типа ECC 181—114 или ECC 181—301 размером 177×330 *мм*, отверждали при 80—90° и уд. давл. 0,7—1,05 *кг/см²* в течение 0,5 часа, распрессовывали и нагревали при 120° 2 часа. Содержание смолы в образцах было 37±2%. Образцы размером 76,2× ×12,7 *мм* испытывали на изгиб на универсальной машине с электрообогревом. Теплостойкость определялась по потере прочности на изгиб при повышенных т-рах. Стирол, диаллилфталат, акрилнитрил, β-хлораллилцианурат, 2-винилпиридин и триаллилкарбаллилат дают материалы, не обладающие поддающейся изменению прочностью на изгиб после выдержки в течение 192 час. при 260°. Стеклотекстолит, изготовленный с триаллилциануратом, в тех же условиях имел прочность на изгиб 1330 *кг/см²*. Материал в диаллилэндо-

метилентетрагидрофталатом сохранял прочность на изгиб 714 *кг/см²* после 192 час. при 260°. Наивысшая теплостойкость получена со смесью триаллилцианурата и диаллилэндометилентетрагидрофталата: прочность материала после 192 час. при 260° была 2125 *кг/см²*. С. Иофе

55899. **Поливиниловые покрытия. Дисперсии и каландрирование. Л о т т** (Vinyl coating. Dispersions versus calendering. L o t t F o r e s t d e), Plact. Prastics, 1955, 6, № 7, 19—21, 30 (англ.)

Приведены сравнительные техно-экономич. показатели получения поливинилхлоридных покрытий на ткани каландрированием или нанесением пасты с последующей желатинизацией. При большой мощности произ-ва и относительно большой толщине покрытия (>125 μ) преимущество на стороне первого способа, в противоположном случае выгоднее второй способ. В условиях переменной конъюнктуры целесообразно иметь оборудование обоих типов. Л. Песин

55900. **Покрытие бумаги полиэтиленом способом выдавливания. Т э й л о р** (Lamination-coating of paper with polyethylene. T a y l o r D o n), Canad. Plastics, 1955, March, 25—28 (англ.)

Описано покрытие бумаги полиэтиленом выдавливанием из шнекового пресса горячей пленки на бумажную ленту, за счет поступательной скорости которой осуществляется вытяжка пленки до миним. толщины. Даны различные варианты конструктивного оформления способа и сведения о технологич. режимах для покрытий толщиной 0,025—0,075 *мм*. И. Рез

55901. **Поропласты на основе полистирола. Щ а с т н ы й** (Polystyrol-Schaumstoffe. S t a s t n y F r i t z), Kunststoffe, 1954, 44, № 12, 551—554 (нем.)

Описаны свойства и применение пенополистиролов «стирофом» (американского) и «стиропор» трех типов — BME, K и P (западногерманского). И. Рез

55902. **Гранулы для получения пористого полистирола. Э д б е р г** (Expandable polystyrene beads. E d b e r g E d w i n A.), Rubber and Plast. Age, 1955, 36, № 3, 149, 151, 153 (англ.)

Дан обзор свойств, методов переработки и применения поропласта, изготовляемого фирмой Копперс в виде гранул, вспенивающихся в нагретой форме. И. Рез

55903. **Фенольные пенопласты. К о р т н и** (Phenolic resin foams. C o u r t n e y R o b e r t), Rubber Age, 1955, 77, № 2, 252—253 (англ.)

Описано промышленное произ-во фенольных пенопластов с низким объемным весом из низковязких смол с высокой реакционной способностью и произ-во так называемых синтактич. пен, получаемых склеиванием фенольной смолой «микробаллонов» (разработанных первоначально для снижения испарения, нефтепродуктов при хранении). Первый тип пенопластов применяется для упаковочных и теплоизоляционных целей, второй — в конструкциях, где требуется сочетание прочности и легкости. Л. Песин

55904. **Получение поропластов на основе полиуретанов. Б р о х х а г е н** (Neuere Erfahrungen bei der Herstellung von Schaumstoffen auf Polyurethan-Basis. B r o c h h a g e n F. K.), Kunststoffe, 1954, 44, № 12, 555—558 (нем.)

Приведены данные фирмы Байер по получению, свойствам и применению поропластов на основе полиуретанов — жесткого, полужесткого и мягкого «мольтопренов». Об. вес, размеры пор и физ. свойства этих материалов могут регулироваться в широких пределах. И. Рез

55905. **Ионообменные смолы. Часть III. Приготовление анионитов для адсорбции тяжелых маталлов. К у в а т а, И о с и к а в а, К у б о т э р а** （イオン交換樹脂に關する研究．第3報．重金属吸着用アニオン交換樹脂の製造．桑田勉，吉川貞雄，窪寺忠良），工業化學雜誌, Коге Кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 676—678 (японск.)

Аниониты для адсорбции тяжелых металлов приготовляли на основе меламиноформальдегидных смол (I). Для этого 15 *г* меламина, 80 *г* 37%-ного формалина (II) и 60 *мл* H_2O нагревали 6 час. при 80—85° и непрерывном перемешивании. Выход I 31 *г*. Для введения аминогруппы 10 *г* I, 30 *г* II, 25 *г* NH_4Cl и 10 *г* 10%-ной HCl (к-ты) нагревали 1 час при 80—85°. Полученный анионит обладал емкостью по Cu^{++} 1,87 *ммоль/г*. Часть II см. тот же журнал, 1952, 55, 625. В. Иоффе

55906. **Изучение пеноклея. В а т а н а б э, Т а к а к у в а, М и у р а** （発泡尿素接着剤の研究．渡邊治夫，高桑文惠，三浦嶺），木材工業，Мокудзай когё, Wood Ind., 1955, 10, № 2, 14—19 (японск.; рез. англ.)

Исследовался клей на основе пеносмолы с поверхностно-активным в-вом неионного (алкилфенольного) или анионного типа (его свойства, влияние кол-ва поверхностноактивного в-ва или соевой муки, применяемой в качестве стабилизатора пены, влияние методов нагрева клеевого шва, прочность склейки фанеры). Кроме того, были получены результаты практических испытаний фанеры, склеенной пеноклеями непосредственно на фанерной ф-ке. Между свойствами обоих пеноклеев (с неионным и анионным поверхностноактивными в-вами) не было обнаружено большой разницы и была получена достаточная прочность склейки; склейка фанеры из шпона с 25%-ной влажностью оказалась неудовлетворительной и на фанере были обнаружены пятна. С. Шишкин

55907. **Изучение клеящих веществ. I. Влияние температуры на адгезионные свойства некоторых новолачных смол. Ф у к у м у р а** （接着剤の研究．第1報．ノボラック樹脂の接着力に及ぼす温度の影響について．その1．福村勉郎），高分子化學， Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, 12, № 118, 55—62 (японск.)

Изучалось влияние т-ры на адгезионные свойства фенолформальдегидных смол, приготовленных при соотношении $HCOH : C_6H_5OH$ от 0,5 до 1,0. Испытания проводили на медных пластинках при т-рах от 15 до 160°. Было установлено, что при повышении т-ры прочность склейки увеличивалась, достигая максимума (40—60 *кГ/см²*) вблизи точки размягчения и уменьшаясь при дальнейшем увеличении т-ры. При низких т-рах вязкость исследуемого продукта составляет 10^{11}—10^{13} *пуаз*; прочность склейки достигает максимума при вязкости $10^{6,5}$—$10^{8,5}$ *пуаз* и приближается к нулю при вязкости 10^3 — 10^4 *пуаз*. Результаты опытов показаны на графиках. В. Иоффе

55908. **Новые пути изготовления форм низкого давления. Р а у** (Neue Wege im Bau von Niederdruckformen. R a u h C.), Kunststoffe, 1955, 45, № 6, 252—254 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Подробно описано изготовление форм низкого давления и форм для вакуумного прессования из массы типа цемента Сореля. Показана экономич. выгодность применения подобных форм. И. Рез

55909. **Оборудование для прямого и литьевого прессования.—** (Equipment for compression and transfer molding.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 756, 760, 762, 764, 768—769 (англ.)

Рассмотрены конструкции прессов для прямого и литьевого прессования, методы управления прессами (ручное, полуавтоматич. и автоматич.) и конструкции таблет-машин. Л. Песин

55910. **Комплекты оборудования для производства изделий выдавливанием. Р е й ф е н х а у з е р** (Complessi di macchine nella fabbricazione di manufatti per estrusione. R e i f e n h a u s e r H.), Materie plastiche, 1955, 21, № 8, 689—696 (итал.)

Дан обзор выпускаемых в ФРГ комплектов оборудования для выдавливания профилей, пленок, труб из жестких термопластов, для гранулирования, изоляции проводов и изготовления волокон и нитей. И. Рез

55911. **Оборудование для выдавливания.** — (Equipment for extrusion.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1А, 743, 746, 750, 752, 754, 756 (англ.)

Описаны конструкции основных узлов и системы обогрева современных червячных прессов для произ-ва профильных изделий из термопластов и приведены схемы трех вариантов охлаждения и транспортировки выдавленных изделий. Л. Песин

55912. **Современные методы переработки пластмасс на двухшнековых прессах. Шерер** (Moderne Verarbeitungsverfahren auf Doppelschnecken. Scharer A. J.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 12, 601—607 (нем.)

Рассмотрено применение двухшнековых прессов при переработке непластифицированного поливинилхлорида, винилового пластиката, производных целлюлозы, полиэтилена и полистирола. Описаны конструкции двухшнековых прессов. И. Рез

55913. **Применение адиабатической техники к шприцеванию полиэтилена. II. Бернхардт, Мак-Келви** (Application of adiabatic techniques to polyethylene extrusion. II. Bernhardt E. C., McKelvey J. M., Rubber World, 1954, **130**, № 5, 655—658 (англ.)

Исследована работа червячного пресса (ЧП) в условиях практич. отсутствия теплообмена со средой при скоростях вращения 70 и 150 радиан/мин на червяках трех типо-размеров. Описано влияние на производительность ЧП нагрева, диаметра мундштучного отверстия, размера глубины нарезки и скорость вращения червяка. Часть I см. РЖХим, 1957, 21002 Е. Вострокнутов

55914. **Механизм абразивного резания пластических масс. Кобаяси** (プラスチックスの研削切断機構. 小林昭), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 123, 284—295 (японск)

Рассмотрен механизм абразивного резания следующих синтетич. смол: фенольных, полиэфирных, меламиновых, нитроцеллюлозы, поливинилхлорида и полиметакрилата. В. Иоффе

55915. **Испытание сварных соединений пластических масс. Бенкер** (Prüfung von Kunststoffschweißverbindungen. Benker L.), Schweissen und Schneiden, 1955, **7**, № 9, 407—410 (нем.)

Перечислены термопласты, способные свариваться. Кратко описаны методы сварки и испытания сварных швов на растяжение, изгиб, кручение, ударную вязкость, глубокую вытяжку, кипячение, диэлектрич. прочность на разрыв под действием внутреннего давления в сосудах и трубах. Сделанный обзор имеет целью облегчение разработки единой системы испытания сварных соединений пластмасс. Е. Хургин

55916. **Металлизация. Сейтер** (Metallizing. Seiter J. Gordon), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1А, 662, 664, 666, 668 (англ.)

Описана металлизация пластмасс различными методами (вакуум-испарение, хим. и гальванич. осаждение и т. д.) и непрерывный процесс металлизации пленочных и листовых материалов. Л. Песин

55917. **О вакуумной металлизации пластмасс в промышленных и научных целях. Яйер** (Considerazioni sul rivestimento delle materie plastiche mediante evaporazione sotto vouto a scopo industriale e scientifico. Jahier V.), Materie plastiche, 1955, **21**, № 1, 17—23 (итал.)

Рассмотрены способы нанесения на пластмассы металлич. и других пленок испарением в вакууме с целью получения декоративных, токопроводящих и светоотражательных покрытий из различных металлов, а также просветляющего слоя MgF_2 на оптических органических стеклах и защитных покрытий из TiO_2, SiO_2 и т. И. Рез

55918. **Цвет, краски и пластики. Паркс** (Color, paint, and plastics. Parks Lloyd E.), Mod. Plast., 1955, **32**, № 9, 99—102, 104, 109, 207, 209, 213, 215 (англ.)

Подробно рассмотрены требования к составу и свойствам красок для пластмасс, наносимых распылением и методом шелкографии, разобраны причины возникновения дефектов декоративных покрытий и способы их устранения. И. Рез

55919. **Придание полиэтилену восприимчивости к печати.**— (Making polyethylene printable.—), Canad. Plastics, 1955, July, 42—45, 48 (англ.)

Существует 4 метода придания полиэтилену восприимчивости к печати: фотохим. хлорирование, дифференциальная термообработка, окисление хромовой смесью и электрич. метод. При дифференциальной термообработке поверхность полиэтилена непосредственно или косвенно нагревается пламенем при одновременном охлаждении противоположной поверхности. Электрич. метод состоит в действии на пленку электрич. разрядов высокого напряжения, причем образующийся при разрядах озон придает пленке большую полярность. Е. Х.

55920 П. **Способ полимеризации или сополимеризации ненасыщенных соединений. Овербек, Вольфрам, Керн** (Verfahren zur Polymerisation oder Mischpolymerisation ungesättigter Verbindungen. Overbeck Hans, Wolfram Arthur, Kern Werner) [Farbwerke Hoechst. A.-G. vormals Meister Lucius u. Brüning]. Пат. ФРГ 920513, 25.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5912 (нем.)]

Способ полимеризации или сополимеризации ненасыщ. соединений в блоке, р-ре или дисперсии в присутствии восстановителей, не препятствующих полимеризации, отличается тем, что мономеры перед полимеризацией в течение определенного времени подвергают действию актиничного излучения в присутствии O_2. При этом исходные в-ва могут полимеризоваться в присутствии соединений металлов, напр. галоидных солей щел. или щел.-зем. металлов. Приведены примеры полимеризации метилметакрилата, хлоропрена и винилхлорацетата. Облучение производится коротковолновым светом. М. Альбам

55921 П. **Обработка полимеров** (Treatment of polymeric substances) [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 732047, 15.06.55

Высокомолекулярные соединения, имеющие цепь главным образом из атомов С, соединенных с 1 или 2 атомами Н, напр. каучук, гуттаперчу, гидрохлорид каучука, парафин, политен, полистирол, поливинилхлорид, найлон, неопрен, поливинилацетат, поливиниловый спирт или полиметилметакрилат подвергают действию ионизирующей радиации достаточной силы для того, чтобы уменьшить растворимость в-ва в органич. р-рителях, но недостаточной для сколько-нибудь заметного изменения его механич. свойств при $\sim 20°$. Облучение можно производить нейтронами, протонами или электронами высокой энергии, γ-лучами, x-лучами или α-частицами. Подходящий источник для требуемой радиации представляет собой термоядерный реактор мощностью 3 *Мвт*. Е. Покровская

55922 П. **Способ получения гранулированных полимеров** (Procédé pour la production de polyméres granulés) [Chemische Werke Huls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1072988, 17.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4714—4715 (нем.)]

Нерастворимые в воде виниловые соединения полимеризуют при перемешивании в присутствии растворимых в полимере инициаторов (перекиси бензоила, азоизобутиродинитрила) в водн. суспензии в р-ре индифферент-

ной минер. соли такой же плотности, как и виниловые соединения. При объемном соотношении мономер: р-р = 1 : 1 образуется мелкозернистый полимер; при соотношении 1 : 3 — крупнозернистый полимер. Так, 40 *кг* винилиденхлорида, 10 *кг* винилхлорида, 0,2 *кг* азоизобутиродинитрила и 20 *кг* 16%-ного р-ра NaCl перемешивают в автоклаве при 50°, добавляют постепенно в течение 5 час. 35 *кг* дистил. воды и выдерживают смесь дополнительно ~35 час.; получают мелкозернистый полимер. Я. Кантор

55923 П. Процесс полимеризации этилена. Уэйсман (Ethylene polymerization process. Weisemann Gert H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728755, 27.12.55

Способ получения твердого при ~20° полиэтилена полимеризацией этилена при повышенных т-ре и давлении в присутствии дипероксидикарбонатного эфира в качестве катализатора состоит в том, что этилен и водн. (0,005—0,2%-ный) р-р детергента раздельно вводят в реактор под повышенным давлением, где этилен непрерывно полимеризуется при повышенной т-ре в присутствии этиленовой и водн. фазы, составляющей 25—90% от общего веса реакционной смеси. Для обеспечения равномерной т-ры полимеризации часть реакционной смеси непрерывно выводят из реактора, пропускают через теплообменник и вновь вводят в реактор со скоростью, достаточной для тщательного смешения ее с водн. фазой внутри реактора. Другую часть реакционной смеси также непрерывно выводят из реактора и направляют в центробежный сепаратор, где от водн. фазы отделяется этилен, возвращаемый обратно в реактор; водн. фаза затем поступает в зону, где давление значительно ниже, чем давление в реакторе. В этой зоне происходит отделение этилена от полиэтилена и водн. фазы, после чего от последней отделяют полиэтилен. Приведена схема установки. Я. Кантор

55924 П. Непрерывный процесс полимеризации этилена с регенерацией катализатора. Эверинг, Питерс (Continuous ethylene polymerization with catalyst regeneration. Evering Bernard L., Peters Edwin F.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728754, 27.12.55

Этилен полимеризуют при 75—325° и давл. 7—351 *кГ/см²*, в присутствии твердого катализатора, содержащего ⩾ 1 вес.% окиси Mo и ⩾1 вес.% γ-окиси Al, окиси Ti или окиси Zr, и активированного H_2 при 400, 600°. Контакт между этиленом и катализатором осуществляется в присутствии р-рителя, причем из зоны полимеризации непрерывно удаляют полимер и катализатор в виде струи жидкости. Часть отделенного от жидкости катализатора регенерируют выжиганием углеродистых отложений, смешивают с нерегенирированной частью и обрабатывают H_2 при 400—650°. Обработанный катализатор непрерывно возвращают в зону полимеризации. А. Дабагова

55925 П. Полимеризация стирола в эмульсии. (Emulsion polymerisation of styrene) [The Distillers Co. Ltd]. Австрал. пат. 164252, 4.08.55

Доп. к австрал. пат. 151590 (РЖХим, 1955, 41662). Стирол, α-метилстирол или их хлор-, метил- и (или) этилзамещ. в ядре производные полимеризуют в водн. эмульсии с применением в качестве эмульгаторов 0,25—10% (от веса водн. фазы) щел., аминной или NH^4-соли моноэфира насыщ. алифатич. спирта с 5—32 атомами С и - Δ^4-тетрагидрофталевой, эндометилен- Δ^4-тетрагидрофталевой или эндоэтилен- Δ^4-тетрагидрофталевой к-т, получаемых по р-ции Дильса — Альдера. Я. Кантор

55926 П. Многоступенчатый процесс полимеризации. Мюллер (Multi-stage polymerization process. Mueller Robert H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728804, 27.12.55

Непрерывный каталитич. процесс полимеризации олефинов (без регенерации катализатора) состоит в том, что олефины пропускают последовательно через ряд соединенных сериями реакторов, которые содержат суспендированный в жидком углеводороде тонкоизмельченный твердый H_3PO_4-катализатор и в которых поддерживается необходимый режим. Олефины поступают в 1-й реактор каждой серии, где поддерживается т-ра, при которой основная масса олефинов подвергается конверсии. В этот же реактор поступает вода в таком кол-ве, чтобы парц. давление паров воды равнялось парц. давлению паров катализатора. Из 1-го реактора непрореагировавшие олефины и пары воды проходят последовательно через 2-й и следующие реакторы серии, где продолжается полимеризация, причем в каждый из реакторов после 1-го поступает сухой углеводород в таком кол-ве, чтобы парц. давления паров воды и паров катализатора были одинаковы в каждом из реакторов. Приведена технологич. схема процесса. Я. Кантор

55927 П. Получение светлых прозрачных сополимеров изобутилена и стирола. Лири (Production of clear transparent polymers of isobutylene and styrene. Leary Robert F.), [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2730519, 10.01.56

Способ сополимеризации изобутилена (I) и стирола (II) при т-ре от —80 до —100° в среде CH_3Cl (III) как р-рителя и в присутствии $AlCl_3$ состоит в том, что объем реакционной смеси и конц-ию I и II в непрерывно перемешиваемом 2—4-кратном объеме III сохраняют постоянными при постоянной конверсии 40—80%, непрерывно вводя в реактор смесь из 47—40 вес.% I и 53—60 вес. % II при одновременном непрерывном удалении из реактора I, II и сополимера, содержащего ~44—55% связанного II и обладающего внутренней вязкостью 0,7—1,5. Светопроницаемость формованного полимера в слое толщиной ~6,4 *мм* составляет ⩾60%. Напр., смесь из 40 ч. I, 60 ч. II и 300 ч. III полимеризуют при непрерывном перемешивании в реакторе с этиленовой рубашкой в присутствии 0,25 *г* $AlCl_3$ на 100 *мл* III. Полученный сополимер, содержит 48% II, имеет внутреннюю вязкость 1,22 и светопропускание ~80% для пластины толщиной ~6,4 *мм*, формованной из сополимера, осажденного из реакционной смеси CH_3OH и вальцованного в течение 15 мин. при ~155°. Я. Кантор

55928 П. Способ получения продуктов полимеризации. Бредерек, Бедер, Вонхас (Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. Bredereck Hellmut, Bader Erich, Wohnhas Adolf) [W. C. Heraeus G. m. b. H. und Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 942540, 3.05.56

Способ состоит в том, что мономеры, имеющие концевую метиленовую группу (эфиры акриловой и алкилакриловых к-т), полимеризуют в блоке в присутствии окислительно-восстановительных систем и ранее полученных полимеров; в реакционную смесь в процессе полимеризации вводят неполимеризующийся одноатомный первичный, вторичный или ароматич. спирт. В качестве окислительно-восстановительных систем используют третичные амины, сульфиновые к-ты или их соли с органич. основаниями или сульфонамины, в присутствии перекисей или кислорода воздуха. Напр., смесь 1,5 *мл* метилметакрилата (стабилизированного гидрохиноном) и 2—3 *г* полиметилметакрилата, содержащего 4% перекиси бензоила, полимеризуют в присутствии 0,08—0,1 *г* амина и 0,2 *мл* CH_3OH. Приведены: амин, время полимеризации в мин. без CH_3OH и в присутствии CH_3OH: N-метил-N,N-ди-*n*-толилсульфонметил)-амин, 23—25,5; N-этил-N,N-и-(*n*-толилсульфонметил)-амин, 13—14,5; N,N-ди-(октилсульфонметил)-амин, несколько часов, 7; N-

метил-N,N-ди-(октилсульфонметил)-амин, 15,5. Полимеры используют для произ-ва лаков, клеев, пенопластов и оргстекла. А. Жданов

55929 П. Способ регенерации растворов полиакрилонитрила. Рейн (Verfahren zur Regenerierung von Polyacrylnitril-Lösungen. Rein Heibert) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 920033, 11.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7332 (нем.)]

Растворы полиакрилонитрила регенерируют обработкой твердыми или жидкими сильными восстановителями, особенно гидросульфитом (солянокислым гидроксиламином, аскорбиновой к-той или H_3PO_2), к которым могут быть добавлены в качестве стабилизаторов другие вещества. М. Альбам

55930 П. Сополимеры винилиденцианида с 1,2-дигалоидопроизводными этилена. Фолт (Copolymers of vinylidene cyanide with 1,2-dihalo ethylenes. Folt Vernon L.) [B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519711, 20.12.55

Винилиденцианид смешивают с 1,2-дигалоидопроизводными этилена, напр. с 1,2-дихлорэтиленом (*цис*-дихлорэтиленом), и полимеризуют в присутствии перекисного катализатора. С. Сосин

55931 П. Сополимеры алкилмалеината и винилацетата. Арундейл, Бейнс (Alkyl-maleate-vinyl acetate copolymers. Arundale Erving, Banes Fred W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515885, 23.08.55

Сополимеры алкилмалеината со сложным виниловым эфиром получают сополимеризацией при 30—60°, в инертном р-рителе, 0,8—1,25 молей алкилмалеината, содержащего в алкильной группе 8—20 (или 10—16) атомов С, и 1 моля винилацетата, в присутствии 0,1—5,0 вес. % перекисного инициатора (перекиси бензоила). Сополимеризация ускоряется в присутствии окислительно-восстановительной системы из 0,01—5,0 вес.% соли Fe^{+3} и жирной к-ты с длинной углеродной цепью (лаурата Fe) и 0,1—5,0% бензоина, ацетола, диацетонового спирта, диацетилацетона, ацетонилацетона. В частности, сополимер со средним мол. в. 7000—25 000 получают из 0,8—1,25 молей децилмалеината и 1 моля винилацетата сополимеризацией при 30—60° в присутствии 0,1—5,0% перекиси бензоила, 0,01—0,1% лаурата железа и 0,5—1,25% бензоина, в среде хлороформа. Сополимеры используют для понижения т-ры застывания смазочных масел. А. Дабагова

55932 П. Полимеризация формальдегида в присутствии карбонилов металлов. Старр (Process for the polymerization of formaldehyde employing metal carbonyl initiators. Starr Frank Clyde, Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2734889 14.02.56

Безводный мономерный CH_2O полимеризуют в присутствии небольшого кол-ва (0,05—20 *мг*) карбонилов металлов VIII группы (напр., карбонилов Fe, Co или Ni) при т-ре от —110° до 100°. Полимеризацию проводят, напр., в среде жидкого углеводорода, имеющего 3—10 атомов С, при т-ре от —50 до 50° и перемешивании, получая дисперсию полимера в углеводороде. Напр., мономерный CH_2O (полученный пиролизом параформальдегида при 165°) пропускают через 2 очистительные склянки при 0° и очищ. CH_2O вводят в р-р 0,0021 *г* карбонила Ni в *н*-гептане при 20—28°. Через 2 часа отфильтровывают выпавший полимер (116 *г* из 250 *г* пиролизованного параформа) и растворяют его в диметилформамиде. Полимер имеет внутреннюю вязкость 1,75 и образует при испарении р-ра просвечивающие термостойкие пленки. А. Жданов

55933 П. Эмульсионная сополимеризация и рекуперация непрореагировавшего сернистого ангидрида (Perfectionnements relatifs a la copolymerisation en émulsion et a la récupération du dioxyde de soufre n'ayant pas réagi) [Phillips Petroleum Cny]. Франц. пат. 1060889, 7.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 29, 6867 (нем.)]

Органический моноолефин (1- или 2-бутен, пропилен, изобутилен, пентены, гексены, циклогексен, бутадиен, стирол, метил- или хлорстирол, винилацетилен, винилхлорид и -бромид и др.) эмульгируют в водн. р-ре, содержащем избыток SO_2, отделяют гетерополимер, а оставшиеся примеси (непрореагировавшие SO_2 и напр., бутан) перегоняют в чистую воду,где отделяют нерастворимые в-ва и снова эмульгируют в полученном р-ре SO_2 достаточное кол-во моноолефина, что снова вызывает образование гетерополимера. В качестве катализаторов применяют HNO_3, нитраты щел. металлов, персульфаты, H_2O_2 или органич. перекиси. Напр., смесь (в вес. ч.) 46,7 1-бутена, 88,3 SO_2, 180 воды, 5 алкилбензолсульфоната Na и 0,5 $LiNO_3$ перемешивают 4 часа при 25°, нагревают затем латекс до 82° и перегоняют SO_2 в другой реактор, содержащий такие же кол-ва воды, эмульгатора и катализатора; к перегнанным 38,7 вес. ч. SO_2 добавляют 46,7 вес. ч. 1-бутена и еще 88,3 вес. ч. SO_2 и получают новый латекс без необходимости сжижения и очистки SO_2. Смолы применяют для получения покрытий, пропиток, пресскомпозиций и в качестве добавки к каучуковым латексам. М. Альбам

55934 П. Синтетические смолы. Фьюдж, Роз, Тейлор (Perfectionnements relatifs aux résines synthétiques. Fuge E. T. J., Rose M. J., Taylor H.) [Monsanto chemicals Ltd]. Франц. пат. 1064647, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 37, 8750 (нем.)]

Для получения искусств. смолы, применяемой в качестве связующего в-ва при получении слоистых изделий и фанеры, применяют фенолформальдегидную смолу с недостаточным содержанием связанного CH_2O, но содержащую свободный CH_2O, вступающий в р-цию при прессовании. Напр., 3065 *г* фенола (содержащего 8 вес. % воды), 3042 *г* 37%-ного водн. р-ра CH_2O, 450 *г* NaOH и 450 *г* воды нагревают 135 мин. с обратным холодильником и добавляют при 60° 270 *г* NaOH в 270 *г* воды и р-р 1125 *г* р-ра CH_2O в 2530 *г* воды. 1000 *г* этой смолы смешивают с 150 *г* муки из кокосовых орехов, наносят на шпон и прессуют. CH_2O можно вводить незадолго до прессования; в этом случае смолу можно хранить длительное время. М. Альбам

55935 П. Неполные сложные эфиры поликарбоновых кислот и тетралолов. Де-Гроте (Fractional esters of polycarboxy acids with certain tetralols. De Groote Melvin). Пат. США 2723285, 8.11.55

Патентуются гидрофильные продукты, являющиеся неполными сложными эфирами ациклич. или изоциклич. дикарбоновых или трикарбоновых к-т, содержащих С, Н и О и ≤8 атомов С, и тетралолов ф-л $HO(C_3H_6O)_n—C_3H_5(OH)—OC_3H_5(OH)_2$ или $(HO)_2C_3H_5O—(C_3H_6O)n—C_3H_5(OH)_2$; *n* выбирают так, чтобы соответствующее соединение общей ф-лы $HO(C_3H_6O)_nH$ имело мол. в. ~750—5000. Мол. соотношение между к-тами и спиртами составляет 4 : 1. В. Уфимцев

55936 П. Способ и аппарат для непрерывной полимеризации *бис*-2-оксиэтилтерефталата. Водоник (Process and apparatus for the continuous polymerization of bis-2-hydroxyethyl terephthalate. Vodonik Joseph L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2727882, 20.12.55

Усовершенствование способа получения низкомолекулярных полимеров из жидких в-в, конденсирующихся с выделением газообразных побочных продуктов, состоит в том, что исходное в-во непрерывно и последовательно пропускают при т-ре полимеризации через несколько реакционных зон с постепенно понижающим-

ся давлением. Выделяющиеся парообразные продукты смешиваются в местах перехода между зонами с жидкой массой, чем обеспечивается ее перемешивание. Приведена схема аппарата. Я. Кантор

55937 П. Взаимодействие полимеров с полилактамами. Флори (Interlinkung polymers with polylactams. Flory Paul J.), [Wingfoot Corp.]. Канад. пат. 516185, 30.08.55

Для повышения мол. веса сложных полиэфиров, содержащих в качестве единственных реакционноспособных групп ⩾2 ОН-групп (напр., полиметиленизофталата с 2—10 CH_2-группами в полиметиленовом радикале), их обрабатывают небольшим кол-вом полилактама, свободного от реакционноспособных заместителей. Последний содержит ⩾2 лактамных радикалов, связанных через атомы N с остатками поликарбоновых к-т. В частности, для р-ции используют *бис*-лактам, оба лактамных радикала которого связаны через атомы N с остатком дикарбоновой к-ты, напр. N,N′-терефталоил-*бис*-капролактам. Я. Кантор

55938 П. Разделение мономерных и полимерных продуктов конденсации малеинового ангидрида с олефинами. Росс, Гебхарт (Separation of maleic anhydride — olefin monomers from polymers. Ross John, Gebhart Arthur I.) [Colgate-palmolive Co.]. Канад. пат. 516087, 30.08.55

Для выделения этерифицируемых мономерных продуктов конденсации из реакционных смесей, содержащих мономерные и полимерные продукты конденсации алкенилзамещ. производных карбоновых к-т, в частности, мономерные и полимерные продукты взаимодействия олефинов с ненасыщ. алифатич. дикарбоновыми к-тами или их ангидридами (соединениями, содержащими группировку — C = C — CO), реакционную смесь обрабатывают избытком низшего одноатомного спирта для полной этерификации кислотных групп мономерных продуктов конденсации (без заметной этерификации полимерных продуктов), после чего продукт р-ции обрабатывают водн. щелочью для нейтр-ции полимеров и перевода их в р-р, который отделяют от нерастворимых мономерных эфиров. Я. Кантор

55939 П. Композиция из алкидной смолы и продуктов реакции терпенов. Кропа, Найкуист (Alkyd resin composition containing terpene reactants. Kropa Edward L., Nyquist Arthur S.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 515970, 23.08.55

Композиция представляет собой продукт сополимеризации ароматич. углеводорода, содержащего группу CH_2= C <, непосредственно связанную с ядром, и модифицированной ненасыщ. алкидной смолы. Последнюю получают этерификацией смеси, содержащей: а) многоатомный спирт, б) многоосновную к-ту (в том числе фумаровую) и в) продукт присоединения аллооцимена к фумаровой к-те или к неполным эфирам фумаровой к-ты и многоатомного спирта. Указанный продукт присоединения получают при смешении реагентов с многоатомным спиртом. Используемый многоатомный спирт во всех случаях не содержит ненасыщ. C—C связи. Напр., неплавкий продукт получают полимеризацией смеси, содержащей стирол и 30—70% (от общего веса стирола и смолы) смолы, изготовленной из гликоля, фумаровой к-ты и продукта присоединения аллооцимена к фумаровой к-те в р-ре гликоля. Для получения неплавкого сополимера, обладающего хорошими диэлектрич. свойствами, полимеризуют при нагревании смесь, содержащую 1 вес. ч. стирола, 2 вес. ч. плавкой алкидной смолы и небольшое кол-во инициатора. Для получения алкидной смолы нагревают 1 моль аллооцимена и продукт этерификации, полученный из 1 моля фумаровой к-ты и 2 молей пропиленгликоля. К реакционной массе для этерификации избытка пропиленгликоля добавляют 1 моль фумаровой к-ты и завершают р-цию до образования плавкого, способного к дальнейшей полимеризации, твердого (на холоду) продукта, представляющего собой полиэфир из пропиленгликоля и фумаровой к-ты модифицированный аллооцименом. А Дабагова

55940 П. Смоляные композиции. Хенель (Resinous compositions. Hoenel Herbert). Канад. пат. 515832, 23.08.55

Нейтральные композиции, растворимые только в воде или в воде, содержащей небольшое кол-во совместимого с ней органич. р-рителя, получают смешением: I) 1 вес. ч. гидрофильных отверждающихся низкомолекулярных метилольных производных (полученных из фенолов с одной фенольной ОН-группой при каждом ядре, из которых по меньшей мере часть имеет лишь две свободные реакционные точки) или продуктов взаимодействия CH_2O с мочевиной или меламином, у которых с целью снижения способности их к отверждению часть метилольных групп этерифицирована низшим одноатомным спиртом; II) 1—1,7 вес. ч. пластифицирующей алкидной смолы, содержащей группу, имеющую ⩾6 атомов C (в виде алициклич. колец), полученной с использованием значительного избытка (против эквивалентного кол-ва) спиртовых ОН-групп, обладающей кислотным числом ⩾40 и содержащей 1 *г* ОН-групп в 145—280 *г* смолы; III) NH_3 или сильного органич. азотсодержащего основания, образующего соль с алкидной смолой. В частности композиция содержит 1 вес. ч. I, полученных из ~3 вес. ч. C_6H_5OH и ~2 вес. ч. фенола с двумя свободными реакционными точками и углеводородным радикалом с 1—4 атомами C в качестве заместителя; 1—1,7 вес. ч. II, содержащей также кислотный радикал с ненасыщ. группой, полученной с участием в р-ции избытка спиртовых ОН-групп, главным образом в виде первичных спиртов, имеющих ⩾2 ОН-групп в молекуле (в частности, смолы, состоящей из остатков фталевой к-ты и высшей жирной к-ты с ненасыщ. группой, и полученной с участием в р-ции избытка пентаэритрита) и содержащей 1 *г* ОН-групп в 200—280 *г* смолы и ~1 *г* COOH-групп в 800—1120 *г* смолы, что соответствует кислотному числу 50—70; в составе смолы находится также NH_3. Я. Кантор

55941 П. Процесс конденсации канифоли. Раммелсберг (Rosin condensation process. Rummelsberg Alfred L.), [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2720513, 11.10.55

Смолообразный продукт получают при конденсации смоляных к-т (их эфиров или спиртов, полученных восстановлением COOH-группы смоляных к-т, или же эфиров этих спиртов), содержащих две этиленовые связи в ядре, и простых или сложных моноэфиров, или смешанных эфиров, имеющих группировку —O—C—O—, где атом C является ациклич., а атомы O находятся в составе эфирной или ОН-группы. Конденсацию проводят при 60—200°. Ю. Васильев

55942 П. Способ получения отверждаемых искусственных смол. Кшикалла, Мейер, Так-Тракранен (Verfahren zur Herstellung härtbarer Kunstharze. Krzikalla Hans, Meyer Ferdinand, Taack-Trakranen Frederic van) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G.«In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 884424, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4948—4949 (нем.)]

Продукты р-ции фенолов и кислородсодержащих продуктов конденсации ароматич. углеводородов и альдегидов конденсируют с соединениями, способными реагировать с альдегидами с образованием отверждаемых смол (напр., с амидами к-т, фенолами, новолаками, аминами или уретанами). Напр., 323 ч. ксилолформальдегидной смолы обрабатывают 410 ч. фенола в при-

сутствии 0,7 ч. *n*-толуолсульфохлорида; образуется 691 ч. вязкой смолы; 420 ч. последней нагревают 25 мин. с 315 ч. 30%-ного CH_2O и 2 ч. конц. HCl. Получают 430 ч. твердой смолы, растворимой в спирте и отверждаемой гексаметилентетрамином, которую используют в виде прессматериалов в смеси с древесной мукой.
Ю. Васильев

55943 П. Производство термореактивных гранулированных прессовочных композиций на основе аминопластов. Вильгоуский (Manufacture of thermosetting aminoplastic granular molding compositions. Wilhousky Vladimir J). [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510306, 22.02.55

Способ произ-ва гранулированного прессматериала состоит в том, что мелкораздробленный пресспорошок из аминопластов нагревают с перемешиванием, не допуская комкования, при 45—80°, таблетируют при 350—1750 *кГ/см*² в таблеточной машине и немедленно гранулируют его, получая частицы, проходящие через сито 10—80 меш.; полученные гранулы охлаждают до т-ры <45°. Получаемые таблетки имеют отношение поверхности к объему <1 : 1 или <10 : 1.
Б. Киселев

55944 П. Модифицированные аминоальдегидные термореактивные смолы и способ их получения. Блейк, Фостер, Найлс (Modified amino-aldehyde thermosetting resins and process of preparing same. Blake Edward S., Foster Scott H., Niles George E.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 516967, 27.09.55

Проводят р-цию между 1 молем мочевины и 2—3 молями CH_2O в водн. р-ре при pH 7—8,5, полученный р-р конденсата (метилолмочевины с 1,2—2 молями связанного CH_2O на 1 моль мочевины) обрабатывают 0,05—0,5 молями водорастворимой соли сульфокислоты ф-лы NH_2RSO_3H (R — насыщ. алкилен с 1—5 атомами C), в частности 0,05—0,3 молями Na-соли 2-аминоэтансульфокислоты, концентрируют р-р до содержания в нем ~55—65 вес. % твердого в-ва без существенного изменения степени полимеризации конденсата, доводят pH р-ра до 4—6, нагревают при т-ре ниже его т-ры кипения до получения р-ра с вязкостью (при конц-ии 60%) 5—10 *пуаз* и добавляют растворимое в воде основание до получения достаточно щел. р-ра с тем, чтобы дальнейшее повышение вязкости было сведено к минимуму. Модифицированные смолы растворимы в воде; смолы, содержащие 2-аминоэтансульфокислоту, прочно сорбируются отрицательно заряженными целлюлозными материалами в присутствии $Al_2(SO_4)_3$ и минер. к-т.
Я. Кантор

55945 П. Растворимые в воде смоляные композиции и способ их получения. Сунь Цзэн-жу, Шиллер (Water soluble resinous compositions and process of preparing same. Suen Tzeng, Jiueq, Schiller Arthur M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2730516, 10.01.56

Нетермореактивные растворимые в воде смолы получают конденсацией 1 моля меламина с 1,75—6 (предпочтительно 2—4) молями CH_2O и 0,75—2 (лучше 0,9—1,5) молями щел. сульфита, бисульфита или метабисульфита до образования смолы, содержащей сульфонатные группы. Реакционную смесь затем разбавляют до содержания 15—25% смолы, доводят pH до 1,5—3,7 и нагревают при ~40—55° (но не выше т-ры образования мягкого геля при указанном pH) до получения р-ра, который после нейтр-ции и доведения конц-ии смолы до 20—25%, обладает при 25° вязкостью ⩾50 *спуаз*. Смолы могут служить заменителями природных гидрофильных коллоидов (желатины, гуммиарабика, агара), а также полусинтетич. продуктов вроде Na-карбоксиметилцеллюлозы. Так, смесь 1460 ч. 37%-ного водн. CH_2O с pH 4,5 и 756 ч. меламина нагревают при 80° до образования прозрачного р-ра и после охлаждения до 45° последовательно добавляют 570 ч. метабисульфита Na и 830 ч. воды, доводят pH смеси до 10,5 с помощью водн. NaOH, нагревают 90 мин. при 80—85°, охлаждают до 50—55°, разбавляют до конц-ии 20%, доводят pH р-ра с помощью HCl до 3,34, нагревают ~4 час. при 50—55° и оставляют на 18 час. при ~20°. В результате получают мягкий гель, который после доведения pH с помощью слабого водн. р-ра NaOH до 7,9 переходит в р-р с вязкостью 125 *спуаз* при 25° и конц-ии 20%. Р-ры смол применяют как добавки к глинистым р-рам, применяемым при бурении скважин.
Я. Кантор

55946 П. Суспензия полиамида. Уиткофф (Polyamide suspensoid. Wittcoff Harold) [General Mills Inc.]. Пат. США 2728737, 27.12.55

Суспензию получают при диспергировании в водн. среде полиамида с мол. в. 1000—10 000 и карбоксильным числом 1—100 в присутствии щел. в-в, способных реагировать с COOH-группой полиамида с образованием соли, стабилизирующей суспензию. Полиамид изготовлен из полимеризованных полиеновых жирных к-т и алифатич. полиаминов.
Б. Киселев

55947 П. Способ получения матированных полиамидных пленок. Миллер, Каллаб (Verfahren zum Mattieren von Folien aus Polyamiden. Miller Alfred, Kallab Ferdinand) [VEB Filmfabrik AGFA Wolfen]. Пат. ГДР 10351, 29.08.55

Способ отличается тем, что полиамидную пленку покрывают р-ром полиамида с константой Фикенчера <63 и высушивают. Напр., пленку, полученную из полиамида, изготовленного из 60 ч. адипиновокислого гексаметилендиамина и 40 ч. капролактама, покрывают р-ром полиамида с K_w 57, изготовленного из равных кол-в адипиновокислого гексаметилендиамина, адипиновокислого диаминодициклогексилметана и ε-капролактама и растворенного в смеси метанола, метиленхлорида и воды. После сушки покрытие становится шероховатым и матовым.
Н. Аграненко

55948 П. Реактор для получения полиамидов. Перш, Шмидт, Людвиг (Reaktionsrohr für die Polymerisation von polyamidbildenden Stoffen. Paersch Erwin, Schmidt Gerhard, Ludwig Emil). Пат. ГДР 10053, 11.07.55

Реактор для получения полиамидов представляет собой вертикальную цилиндрич. трубу, разделенную по радиусам или концентрически на три вертикальные зоны. Такая конструкция из-за незначительной высоты каждой зоны способствует удалению газообразных продуктов р-ции вследствие уменьшенного статич. давления. Расплавленная жидкая смесь с турбулентным движением попадает сверху в 1-ю зону, затем снизу переходит во 2-ю зону и, поднимаясь вверх, переливается в 3-ю зону (во 2-й и 3-ей зонах течение ламинарное), откуда выходит через штуцер или сопло в нижней части. Для нагревания трубки до желаемой т-ры (~280°) применяют индукционные катушки, питаемые током низкой частоты (380 *в*, 50 *гц*), которые расположены симметрично и имеют изоляцию из стеклянного шелка, пропитанного силиконовым лаком. Благодаря особому регулировочному устройству т-ра в реакторе поддерживается постоянной.
Н. Фрумкина

55949 П. Способ получения кремнийсодержащих смол. Вейгель (Verfahren zur Herstellung härtbarer siliciumhaltiger Harze. Weigel Fritz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 949311, 20.09.56

Способ состоит в том, что *o,o'*-дифеноксидигалогенсилан ф-лы $(C_6H_4O)_2SiX_2$ гидролизуют водой и конденсируют продукты гидролиза. Напр., 150 *г* *o,o'*-дифеноксидихлорсилана растворяют в 100 *мл* ацетона, добавляют р-р 7,1 *мл* воды в 30 *мл* ацетона и кипятят до полного удаления HCl (10 час.). После испарения ацетона

смолу, содержащую 11,3% Si, конденсируют 4 часа при 200°. Получают термостойкий полимер. А. Жданов

55950 П. Пластифицированные полиорганосилоксановые композиции. Берберик, Андерсон (Plasticized organo-polysiloxane compositions. Berberich Lek J., Anderson Orville E.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 511669, 05.04.55

Для получения гибкого листового материала стеклоткань, имеющую органич. замасливатель (из растительных масел), способный выгорать при 300—320°, покрывают до привеса 5—15% составом, содержащим 50—99 вес. % способного к полимеризации полифенилметилсилоксана и 1—50 вес. % жидкого терфенила, гидрированного не менее чем на 40%. Покрытую ткань нагревают при 300—320° в течение времени, необходимого для выжигания замасливателя, но недостаточного для улетучивания или разложения нанесенного состава. После термообработки ткань повторно покрывают вышеуказанным составом и вновь нагревают для полимеризации смолы. Применяемый полифенилметилсилоксан имеет отношение числа радикалов C_6H_5 и CH_3 к числу атомов Si в пределах от 2 : 1 до 1 : 1, причем кол-во C_6H_5-групп составляет ⩾20% от общего числа радикалов. А Жданов

55951 П. Полиорганосилоксаны, стабилизированные фосфорорганическими соединениями. Линвилл (Organopolysiloxanes stabilized with organophosphorus compounds. Linville Robert C.) [General Electric Co.]. Пат. США 2739952, 27.03.56

Для стабилизации полиорганосилоксанов (напр., полиалкил-, арил-, аралкил- или алкарилсилоксанов), полученных полимеризацией низкомолекулярных полимеров под действием щел. агентов, в полимер вводят, не удаляя катализатор, фосфорорганич. соединение, не содержащее атомов галоида, связанных с Р; органич. радикалы, находящиеся в составе полиорганосилоксана и фосфорного производного представляют собой одновалентные углеводородные и (или) галоидированные углеводородные радикалы. Применяемые для полимеризации щел. агенты способны образовывать в полимере группы Si—OM (M—атом щел.металла) и представляют собой гидроокиси, алкоголяты, тиоалкоголяты или силаноляты щел. металлов (напр., KOH) или комплексы ф-лы $(ROH)_xMOH$ (R — алкил, x — число от 0,5 до 2,5). В качестве стабилизаторов используют органич. фосфаты (трифенил-или трикрезилфосфат), тиофосфаты, фосфиты (трифенилфосфит), тиофсофиты, фосфонаты или фосфинаты. При использовании описанного способа для получения эластичных материалов полимер после стабилизации смешивают с наполнителями (окислами металлов, SiO_2) и ускорителями отверждения (перекисью бензоила). Для стабилизации жидких полимеров последние, после введения стабилизатора, нагревают под вакуумом для удаления летучих. Напр., 400 ч. октаметилциклотетрасилоксана смешивают с 0,04 ч. KOH и 0,132 ч. декаматилтетрасилоксана, нагревают при 150° до получения полимера с вязкостью 25 000 *спуаз*, вводят 60 ч. октафенилциклотетрасилоксана и вновь нагревают 4 часа при 135—150° до образования вязкого полимера. Полученный полимер после нагревания при 300° в течение 30 мин. улетучивается практически полностью; после введения 0,1 ч. трифенилфосфата потери в весе после нагревания (30 мин. при 300°) составляют 15—16%. А. Жданов

55952 П. Отверждение полиаминами силиконовых эластомеров, содержащих галогенированные алифатические радикалы. Уоррик (Curing siloxane elastomers containing halogenated aliphatic radicals with polyamines. Warrick Earl Leathen) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2728743, 27.12.55

Композиция состоит из полиорганосилоксана с вязкостью ⩾100 *cст* при 25° и ациклич. или ароматич. полиамина, содержащего атомы C, H и N, ациклич. полиамина, состоящего из атомов C, H, N и O (последний в виде эфирной связи или в OH-группе), или моноциклич. полиамина, содержащего атомы C, H, N и O (последний в виде эфирной связи), в кол-ве ⩾1 моля на 400 атомов Si. Полиорганосилоксан содержит 1,9—2,1 алифатич., моноциклоароматич. и галоидалифатич. (галоид — Cl, Br или J) радикала на 1 атом Si (причем галоидалькильные радикалы присутствуют в кол-ве ⩾1 на 200 атомов Si и содержат ⩽1 атома галоида на 1 атом C), и не имеет атомов галоида, связанных в β-положении к атому Si. Я. Кантор

55953 П. Способ получения серусодержащих продуктов поликонденсации (Procédé pour l'obtention de produit de polycondensation sulfurés) [Badische Anilin & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)] Франц. пат. 1059249, 23.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4717 (нем.)]

Ненасыщенные поликарбоновые к-ты или их ангидриды нагревают при 100—150° с полифункциональными соединениями, содержащими OH- и SH-группы (напр., с оксиэтилмеркаптаном), или со смесями многоатомных спиртов (1,4-бутандиола, 2-бутен-1,4-диола, глицерина) и полифункциональных маркаптосоединений — 1-2-димеркаптоэтана, 1,4,-димеркаптобутана, аминомеркаптанов или меркаптокарбоновых к-т. В реакционную смесь могут быть введены насыщ. карбоновые к-ты (адипиновая, фталевая) и (или) ненасыщ. одноосновные к-ты (акриловая, линолевая), а также ненасыщ. соединения, не содержащие реакционноспособных групп (стирол, гексилен, бутадиен, диаллиловый эфир). Так, 98 ч. малеинового ангидрида смешивают при 110—120° малыми порциями со 156 ч. оксиэтилмеркаптана и выдерживают 30 мин. при 140—150°; в результате получают вязкий полимер, пригодный для лаков горячей сушки. Другие смолы этого типа используют для произ-ва пленок или пластификаторов. Я. Кантор

55954 П. Реакция меркаптополимеров с N-ациллактамами поликарбоновых кислот. Эванс, Род (Reaction of a mercapto polymer with an N-acyl lactam of a polycarboxylic acid. Evans Robert D., Rhoad Milton J.), [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2727018, 13.12.55

Способ увеличения мол. веса линейных сложных политиоэфиров, содержащих конечные меркаптогруппы, заключается в р-ции сложных политиоэфиров с полилактамом, содержащим ⩾2 лактамных остатков, связанных через атомы N с ацильным остатком поликарбоновой к-ты. При этом ацильный остаток и полилактам не содержат реакционноспособных заместителей. В. Уфимцев

55955 П. Композиции на основе виниловых смол. Бранднер, Хантер (Vinyl resin compositions. Brandner John D., Hunter Robert H.) [Atlas Powder Co.] Канадск. пат. 516072, 30.08.55

Пластифицированные композиции из поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с ⩽15% винилацетата содержат 15—67 вес. % (от полимера) пластификатора, представляющего смесь ⩾ 50% первичного пластификатора и ⩽ 50% (5—25% от веса полимера) вторичного пластификатора ф-лы $C_6H_5O\,(C_nH_{2n}O)_x\,(C=O)\,R$ ($n = 2$ или 3, $x \geqslant 1$, а $n + x = 3$ или 4, причем, когда $n + x = 4$, кислотный остаток — COR представляет остаток жирной к-ты с 12—18 атомами C или остаток к-ты таллового масла; если $n + x = 3$, группа — COR представляет остаток жидкой при ∼ 20° жирной к-ты с 12—18 атомами C или остаток к-ты таллового масла). В частности в качестве вторичного пластификатора используют феноксиэтиловый эфир к-т таллового масла или феноксиэтилолеат. Напр., композиция содержит 100 вес. ч. поливинилхлорида, 10—42 вес. ч. (или

15 вес. ч.) диоктилфталата и 5—25 вес. ч. (или 15 вес. ч.) феноксиэтилолеата. Содержание последнего не должно превышать содержание диоктилфталата. Я. Кантор

55956 П. Стабилизированная пластическая композиция. Лавелл (Stabilized plastics composition. Lavell James Sinnett) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2719089, 27.09.55

Трудновоспламеняющаяся композиция состоит из простого или сложного эфира целлюлозы, пластифицированного 0,11—1 вес. ч. три-(2-хлорэтил)-ортофосфата на 1 вес. ч. эфира и стабилизированного против обесцвечивания и деструкции (при литье под давлением) диглицидным эфиром резорцина, 2,4,6-трихлоррезорцина, 4,4′-диоксидифенила, 1,6-*бис*-(4-оксифенил)-*н*-гексана, 1,5-*бис*-(4-оксифенил)-*н*-пентана, *бис*-(2-окси-3,5,6-трихлорфенил)-метана, 2,2-*бис*-(3,5-дихлор-4-оксифенил)-пропана, *бис*-(2-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-метана, 2,2-*бис*-(3-метил-4-оксифенил)-пропана или в-вом ф-лы $OCH_2CHCH_2OC_6H_4C(R)(R')C_6H_4OCH_2CHCH_2O$, где R и R′ — атом H, алкил, циклогексил, фенил или алкилзамещ. циклогексил или фенил, имеющий ⩽6 атомов C в алкильной группе и ⩽12 атомов C суммарно в R и R′. Кол-во диглицидного эфира в композиции должно соответствовать 0,13—3,8 вес. ч. эпоксидной группы OCH_2CH — на 1 вес. ч. три-(2-хлорэтил)-ортофосфата. Я. Кантор

55957 П. Растворители, агенты набухания и пластификаторы. Фукс, Зоммер, Шталлер (Lösungsmittel, Quellungsmittel und Weichmacher. Fuchs Otto, Sommer Siegfried, Staller Anton) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 929994, 7.07.55

В качестве р-рителей, агентов набухания и желатинизации политрифторхлорэтилена (I) применяют циклич. или нециклич. простые эфиры, напр. простые поливиниловые эфиры, также содержащие в молекуле один или несколько атомов Cl и имеющие т. кип. ⩾110°. Для пластификации I используют аналогичные соединения с т. кип. >300° при обычном давлении. С. Каменская

55958 П. Пресскомпозиция. Херитидж (Molding compound. Heritage Clark C.) [Weyerhaeuser timber Co.]. Канад. пат. 513824, 14.06.55

Пресскомпозиция состоит из смеси ⩽83% мелко измельченной реакционноспособной составляющей древесной коры (свободной от других составных частей коры) и термореактивной напр. фенольальдегидной смолы с высоким содержанием альдегида по отношению к фенолу, меламино- или мочевиноальдегидной смолы, взятой в кол-ве ⩾15% от смеси. Смесь нагревают до т-ры плавления смолы и измельчают. Ю. Васильев

55959 П. Способ повышения текучести пластмасс (Verfahren zur Verbesserung und Lenkung der Fließeigenschaften von Kunstharzpreßmassen) [Chemische Werke Albert]. Австр. пат. 180736, 10.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6154 (нем.)]

Способ повышения текучести волокнистых и т. п. пресспорошков, содержащих термореактивные смолы, состоит в том, что порошок перед запрессовкой обрабатывают 0,5—3,5 вес.% паров р-рителя с т. кип. <100°, способного вызвать набухание связующего. Так, фенольный пластик размещают на сите в сосуде, через который при давл. 20—30 *мм* рт. ст. пропускают воздух, содержащий пары ацетона, до образования на пластике росы в результате конденсации паров ацетона, т-ра которых поддерживается на 8—12° выше т-ры пластика. После снятия вакуума пластик обладает в течение многих часов повышенной текучестью. Я. Кантор

55960 П. Тормозная накладка и способ ее изготовления. Лейхер, Келлехер (Molded brake lining and method. Laher Frank J., Kelleher Cornelius F). [Lasco Brake Products Corp.]. Канад. пат. 516546, 13.09.55

Прессматериал для тормозных накладок способен формоваться в холодном виде в изделия законченной формы, которые можно отверждать нагреванием без помощи спец. форм или зажимных приспособлений. Он состоит из порошкообразной сыпучей смеси твердых измельченных и жидких компонентов. К твердым компонентам относятся асбестовое волокно (до 50 вес.% всех твердых в-в) и другие порошкообразные наполнители, в том числе графит и железные опилки, и термореактивная смола в качестве связующего; жидкие компоненты состоят из этилен-, диэтилен-, пропилен-, дипропилен- и (или) тетраэтиленгликоля и воды; гликоли содержатся в пресспорошке в кол-ве 1,2—2,5%, а вода в кол-ве 5,5—7% от общего веса смеси. Я. Кантор

55961 П. Модели, используемые в производстве огнеупорных форм и композиции для них. Вайи (Replicas for use in the production of refractory molds and compositions therefor. Valyi Ilsabe E.) [Emerik S. Valyi]. Канад. пат. 516192, 30.08.55

Способ произ-ва огнеупорных форм, применяемых для прецизионного литья, заключается в том, что в формуемую огнеупорную массу помещают модель из полистирола (мол. в. 5000—40 000), содержащего ⩽40% пластификатора, выдерживают сборку при т-ре и в течение времени, достаточных для затвердевания огнеупорной массы, удаляют модель выплавлением и выжиганием остатков, благодаря чему в форме остается полость для отливки изделия, и окончательно прокаливают форму для придания ей огнестойкости. Материал модели тверд при ~20°, размягчается при повышенной т-ре и расширяется при нагревании, не вызывая порчи формы. Модель при выгорании не оставляет золы. Б. Киселев

55962 П. Способ вытягивания в продольном направлении пленки из органического линейного полимера. Нокс (Process of longitudinally stretching film of organic linear polymeric material. Knox Kenneth L.) [E. I. du Pont de Nemour and Co.]. Пат. США 2718666, 27.09.55

Пленку, отформованную из синтетич. линейного полимера и имеющую загнутые продольные края, вытягивают между двумя валками, вращающимися с различной скоростью. Отогнутые края пленки имеют ширину 3,125—12,5 *мм* и толщину, равную по крайней мере двойной толщине средней части пленки. Описанный способ обеспечивает усадку пленки в поперечном направлении. Б. Киселев

55963 П. Способ и приспособление для получения листов и пленок. Рёвер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Folien und Filmen. Röver Martin) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 9400, 24.03.55

Способ получения листов или пленок из р-ров пленкообразующих в-в в органич. р-рителях отличается тем, что сушка отлитой пленки осуществляется с помощью радиационных излучателей видимых и ИК-лучей. Излучающие устройства располагаются над или (и) под лентой поливной машины, которая для лучшего теплопоглощения покрыта сильно поглощающим ИК-лучи пигментом или металлизирована. В таком аппарате испарение р-рителя из пленки может осуществляться при более высокой т-ре, что повышает производительность аппарата. Я. Кантор

55964 П. Способ повышения адгезионных свойств склеивающей при нагревании влагонепроницаемой пленки из регенерированной целлюлозы. Уэллиш (Anchoring process for moistureproff heat-sealable regenerated cellulose film. Wellisch Eric)

[Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2728688, 27.12.55

Способ повышения адгезии покровного слоя, наносимого из водн. дисперсии сополимера на подложку из регенерированной целлюлозы, состоит в том, что подложку покрывают водн. р-ром положительно заряженной влагостойкой мочевиноформальдегидной смолы, предварительно модифицированной глицерином при нагревании, высушивают и наносят дисперсию сополимера. Я. Кантор

55965 П. Слоистая нить. Приндл, Лейси (Laminated thread. Prindle Karl E., Lacy George) [The Dobeckmun Co.]. Пат. США 2714569, 2.08.55

Нить с зеркальным блеском состоит из узкой ленты ацетобутирата целлюлозы, на одной из поверхностей которой нанесено металлич. покрытие толщиной <0,001 *мм*, защищенное второй лентой из ацетобутирата целлюлозы. Обе ленты и металлич. покрытие соединены посредством гибкого прозрачного связующего. В. Высотская

55996 П. Слоистый древесный материал и способ его изготовления. Вильямс (Laminated wood and method of making same. Williams George M.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2724675, 22.11.55

Способ соединения слоев древесины заключается в том, что между слоями укладывают не содержащую р-ритель клеющую пленку толщиной ⩾ 0,125 *мм*, и сборку прессуют при нагревании для отверждения пленки. Клеющая пленка содержит 30—50 вес.% низкомолекулярной растворимой и плавкой фенолформальдегидной смолы, модифицированной маслом семян *Anacardium occidentale*, 70—50 вес.% совмещаемого со смолой сополимера бутадиена с акрилонитрилом и 30—55% (от веса связующих) инфузорной земли. Фенолформальдегидная смола отверждается при нагревании в присутствии отвердителей, образующих CH_2-группы. Б. Киселев

55967 П. Способы придания жесткости тонким материалам из армированных пластмасс (Procédés et produits pour raidir des matériaux minces en plastiques armés) [Technique du Verre Tissé]. Франц. пат. 1101253, 4.10.55 [Verres et réfract, 1956, **10**, № 1, 27 (франц.)]

Для придания жесткости тонким материалам из армированных пластиков (напр., слоистым материалам толщиной ~1,5 *мм* из полиэфиров и стеклянного наполнителя) на одну из поверхностей материала (предпочтительно не лицевую) накладывают сетку из стеклянных нитей (титр 250 *м/кг*, размер ячеек 5×5 *см*) так, чтобы на поверхности материала образовалась система смежных равномерных открытых ячеек. Для скрепления сетки с материалом вдоль нитей наносят смолу, которая одновременно пропитывает сетку и связывает нижнюю поверхность нитей с пластиком. Сетка может быть соткана любым способом, обеспечивающим возможность получения системы нужных ячеек. Я. Кантор

55968 П. Усовершенствование способа получения эластичного материала для слепков. Шмитт, Пюрман (Perfectionnement au procédé de fabrication de substances élastiques pour empreintes. Schmitt W., Purmann R.). Франц. пат. 1066342, 1066343, 03.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5849 (нем.)]

Эластичный материал для зубопротезных слепков получают из смеси растворимых в воде альгинатов или пектатов и карбодиимида Zn или Pb(HN=C=NH) в качестве усилителя, вместе с ускорителями, замедлителями и наполнителями. Напр., эластичный материал содержит (в *г*): 5 альгината Na, 8 карбодиимида Zn, 2,5 титанофтористого K, 35 $BaSO_4$, ,02 $Na_4P_2O_7$, 17 кизельгура и 80 *мл* воды. В качестве замедлителей можно применять растворимые комплексообразующие соли аминоуксусных к-т, напр. аминодиуксусной к-ты, тригликольамидокислоты, урамилдиуксусной к-ты или этилендиаминтетрауксусной к-ты. В частности, материал может содержать (в *г*): 5 альгината K, 16 кизельгура, 60 $BaSO_4$, 1,1 кремнефтористого Na, 80 *мл* воды и либо 1 этилендиаминтетраацетата K и 12 силиката Pb, либо 1,35 этилендиаминтетраацетата K и 6 карбодиимида Pb. М. Альбам

55969 П. Обработка волокон. Карозелли (Traitement de fibres. Caroselli Remus F.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Франц. пат. 1101922, 12.10.55 [Verres et refract., 1955, **10**, № 1, 27 (франц.)]

Способ обработки стеклянных волокон и тканей состоит в том, что их покрывают композицией, содержащей виниловый сополимер и сополимер поливинилметилового эфира с малеиновым ангидридом, отверждают нанесенное покрытие и обрабатывают материал комплексным соединением Cr, в котором связанная с атомом Cr кислотная группа содержит ⩾10 атомов C. Я. Кантор

55970 П. Способ получения пористых масс или формованных изделий из термопластичных материалов. Щастный (Verfahren zur Herstellung poröser Massen oder Formkörper aus thermoplastischen Kunststoffen. Stastny Fritz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 913822, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 19, 4468 (нем.)]

Способ отличается тем, что пеноматериалы из термопластичных смол (полистирола, полиметилметакрилата и т. п.) после длительного хранения вновь нагревают до т-ры, превышающей т-ру размягчения полимера. Материал перед повторным вспениванием можно хранить на воздухе или в среде другого газа, в случае необходимости при повышенном давлении и (или) повышенной т-ре или в нерастворяющих, либо вызывающих набухание жидкостях. Такая обработка (напр., для снижения плотности до 0,015) может проводиться многократно. Р. Франкфурт

55971 П. Способ получения пористых масс или пористых формованных изделий из термопластичных материалов (Procédé pour la production de masses poreuses ou de corps moulés poreux en matières thermoplastiques) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Франц. пат. 1055327, 17.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6407 (нем.)]

Поропласты с пониженной плотностью получают при нагревании пористых материалов (поливиниловых или полиакриловых соединений, полиамидов или полиуретанов) выше т-ры их размягчения после того, как исходный поропласт был выдержан в атмосфере паров или в среде жидкостей, вызывающих его набухание (также под давлением и (или) при повышенной т-ре). Напр., пористый полистирол (уд. в. 0,07), хранят одну неделю в атмосфере паров петр. эфира при 30°, после чего выдерживают 25 мин. в воде при 95°. Получают поропласт с уд. в. 0,03. М. Альбам

55972 П. Способ получения пенопластов (Verfahren zur Herstellung von Zellkörpern mit geschlossenen Zellen) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Австр. пат. 179898, 11.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 15, 3499 (нем.)]

Смесь термопласта (поливинилхлорида, его сополимеров, полистирола, полиакрилонитрила, ацетилцеллюлозы) и пластификатора или р-рителя насыщают газом под давлением, охлаждают, вынимают из формы, дают вспениться и нагревают полученный пенопласт с применением противодавления (тем же газом или жидкой средой, напр., Hg или парафиновым маслом, или в пресс-форме) до равномерного прогрева, после чего снова вспенивают. Напр., порошок из смеси (в вес. ч.)

50 поливинилхлорида, 50 диоктилфталата и 20 метилэтилкетона обрабатывают в закрытой форме N_2 (15 *л/кг* готовой смеси), желатинируют, охлаждают, подвергают вне формы 4-кратному расширению, нагревают в автоклаве с N_2 при 5 *кГ/см²* (1 час., 100°) и снимают давление. Плотность полученного пенопласта 0,06—0,07. После многих часов нагревания при 100—110° усадка пенопласта прекращается. М. Альбам

55973 П. Способ получения пористых слоев из термопластичных материалов ((Procédé pour l'obtention de couches poreuses a partir de matiéres thermoplastiques.) [Badische Anilin & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Франц. пат. 1067219, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7287 (нем.)]

Пленки или пластины из термопластов, регенерированной целлюлозы, полиэтилена, бумаги, металла покрывают связующим в-вом, наносят мелкогранулированный термопластичный материал, содержащий не растворяющие полимер или вызывающие только его набухание жидкости с т-рой кипения ниже т-ры размягчения полимера и нагревают до т-ры, превышающей т-ру кипения жидкости. Напр., пленку из полистирола обрабатывают с обеих сторон смесью 20% CCl_4, 10% CH_2Cl_2 и 70% петр. эфира, затем слегка напрессовывают слой из гранулированного полистирола, содержащего 6% петр. эфира, и выдерживают 5 мин. в водяном паре при 110°. Полученную пленку с пористым покрытием разрезают на изоляционные ленты. Для нанесения аналогичного покрытия на электрич. провод в качестве связующего для приклейки набухшего полистирола используют р-р полибутилена (по 5 ч. с мол. в. 200000 и 50000) в 90 ч. бензина. М. Альбам

55974 П. Способ получения сополимеров с ионообменными свойствами. Алкеройд, Кресман (Verfahren zur Herstellung von als Ionenaustauscher brauchbaren Mischpolymerisaten. Alkeroyd Ewart Ingham, Kressman Theodore Roger Ernest) [Permitit A.-G.]. Пат. ФРГ 925500, 24.03.55

Способ состоит в том, что 80—99,5 ч. моновинилароматич. соединения (стирола, аценафтилена и их замещ. в ядре производных, содержащих 1—3 алкильных группы с 1—5 атомами С каждая) и 0,5—20 вес. ч. ненасыщ. соединения с двумя двойными связями (диэфиры акриловой к-ты и алифатич. полиспиртов, диметакрилат гликоля, виниловый эфир акриловой, метакриловой или этакриловой к-ты, дивиниловые эфиры двуосновных к-т) сополимеризуют в суспензии, полученный сополимер галогенируют или галогеналкилируют и затем аминируют. Напр., 96 ч. стирола, 2 ч. диметакрилата этиленгликоля и 1 ч. перекиси бензоила диспергируют в 300 *мл* воды, содержащей 1 *г* каолина. Дисперсию (частицы диам. 0,4—1 *мм*) нагревают 2 часа при 85° и 3 часа при 100°, отделяют полимер и высушивают. 30 *г* полимера дают набухнуть в 70 *г* хлорметилового эфира (I) в течение 20 мин., отсасывают избыток I, вводят 150 *мл* дихлорэтилена и при 18° смесь 20 *г* $AlCl_3$ в 30 *мл* дихлорэтилена. Через 2 часа вводят воду, отмывают гранулы и сушат при 100°. 40 *г* полученного полимера дают набухнуть 15 мин. в 70 *мл* бензола и обрабатывают его 40 *г* триэтиламина при кипячении в течение 6 час. После 12 час. стояния промывают спиртом, разб. HCl и водой и активируют 5%-ным р-ром соды. Полимер имеет хорошую анионообменную способность по отношению к минер. к-там и кремневой к-те. С. Каменская

55975 П. Катионные поверхностноактивные смолы. Дадли (Cationic resinous surface active materials. Dudley James R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510655, 8.03.55

Указанные смолы получают нагреванием (в мол. соотношении 1 : 1—1 : 5) насыщ. жирной к-ты, имеющей ⩾4 атомов С (в виде р-ра в органич. р-рителе), с растворимой в воде термопластичной смолой (в виде водн. р-ра), являющейся продуктом конденсации эквимол. кол-в органич. α-хлор-β,γ-эпоксисоединения и алкиленполиамина. В частности лауриновую к-ту нагревают с продуктом конденсации эквимолекулярных кол-в эпихлоргидрина и тетраэтиленпентамина. Органич. р-ритель удаляют из реакционной смеси перегонкой, а воду — азеотропной дистилляцией. Я. Кантор

55976 П. Анионообменные смолы и способ их получения. Мак-Мастер, Уотон, Скидмор (Anion exchange resins and method of production. McMaster Elmer L., Wheaton Robert M., Skidmore James R.) [Dow Chemical Co.]. Канадск. пат. 516746, 20.09.55

Нерастворимые в C_6H_6 твердые галогенированные (в алкильных группах и при необходимости в ядре) сополимеры из 0,5—40 вес. ч. ароматич. поливинилового производного и 99,5—60 вес. ч. алкилзамещ. в ядре моновинилароматич. производного (в частности, твердые хлорированные в ядре сополимеры 0,5—40 вес. ч. дивинилбензола и 99,5—60 вес. ч. метилвинилнафталина или метилстирола с 1—3 хлорированными CH_3-группами в ядре) обрабатывают при 25—100° таким кол-вом третичного амина, чтобы реакционная смесь содержала ⩾1 моля амина на каждый реакционноспособный атом галоида в метильных группах; в результате атомы галоида замещаются третичным амином и образуется нерастворимая в воде анионообменная смола. Я. Кантор

55977 П. Электропроводящие мембраны из сополимеров дивинилбензола и олефиновых карбоксильных соединений. Кларк (Electrically conductive membranes and the like comprising copolymers of divinyl benzene and olefinic carboxylic compounds. Clarke John Thacher) [Ionics, Inc.]. Пат. США 2731408, 17.01.56

Патентуются электропроводящие твердые материалы, изготовленные в виде нерастрескивающихся мембран и обладающие катионообменной способностью и селективностью по отношению к ионам. Эти материалы являются сополимерами дивинилбензола или его производных и олефиновых карбоновых к-т, их ангидридов, сложных эфиров или хлорангидридов (напр., акриловой или метакриловой к-т, малеинового ангидрида и т. д.). Получаемые частицы сополимера имеют размеры в двух измерениях, >6,3 *мм*. Для сополимеризации применяют ⩽8 молей олефинового карбоксильного соединения на 1 моль дивинилбензола или его производных. Сополимеризующаяся смесь содержит также р-ритель в кол-ве ⩾20% от общего веса компонентов. Р-р заливают в форму и полимеризуют до неплавкого нерастворимого состояния в условиях, препятствующих улетучиванию р-рителя, который распределяется в геле в виде непрерывной фазы. Полученный материал насыщают затем водой, длительным вымачиванием. Материал имеет электропроводность ⩾$5 \cdot 10^{-3}$ *ом⁻¹ см⁻¹*. Патентуется также способ обработки р-ров для удаления из них катионов с применением описанных сополимеров. С. Шишкин

55978 П. Электропроводящие мембраны из сульфированных полимеров поливиниларильных соединений. Кларк (Electrically conductive membranes and the like comprising the sulfonated polymerizates of polyvinyl aryl compounds. Clarke John Thacher) [Ionics Inc.].Пат.США 2731411, 17.01.56

Патентуются электропроводящие мембраны, обладающие катионообменной способностью, на основе сополимеров из поливиниларοматич. соединения, и моновинилароматич. соединения, содержащего

сульфогруппы, связанные с ароматич. ядром. Кол-во сульфогрупп составляет 0,1—6 *экв* на 1 моль всех ароматич. соединений. Смесь содержит также не менее 25% р-рителей с т. кип.$\geqslant$60° (ароматич. углеводороды, сп., кетоны, сложные эф., хлорированные углеводороды) от общего веса компонентов. Соотношение между моно- и поливинилароматич. соединением при наличии упрочняющего материала (стеклянная ткань или бумага, перфорированные пластинки из поливинилиден- или поливинилхлорида и т. д.) должно составлять $\geqslant$20 : 80; при отсутствии упрочнителя кол-во моновинилароматич. соединения должно быть $\leqslant$70%. Смесь полимеризуют в форме, причем р-ритель образует в полимере непрерывную фазу, которую затем вымывают водой. Готовый полимер сульфируют действием H_2SO_4, олеума, SO_3, хлорсульфоновой к-ты. С. Шишкин

55979 П. Электропроводящие мембраны из полиалкиленполиаминов. Джуда, Каспер (Electrically conductive membranes and the like comprising condensation polymers containing polyalkylene polyamines. Juda Walter, Kasper Andrew A.), [Ionics, Inc.]. Пат. США 2731425, 17.01.56

Электропроводящий материал в виде листов или мембран, обладающий анионообменной способностью, получают при конденсации фенолов, альдегидов и полиалкиленполиаминов. Для конденсации исходные компоненты берут в таком соотношении, чтобы на 1 моль фенола приходилось 1—2 аминогруппы и 1,2—1,8 моля альдегида и дополнительно 0,4—1,0 моля альдегида и 0,5—1,0 моля HCl на каждую аминогруппу. Конденсацию проводят в водн. дисперсии, содержащей $\geqslant$30% воды, в условиях препятствующих ее испарению, причем вода образует в поликонденсате непрерывную фазу. Материал имеет электропроводность $\geqslant 5\cdot10^{-3}$ $ом^{-1}см^{-1}$. Напр., 14,7 вес. ч. 37%-ного формалина прибавляют к 5,15 ч. диэтилентриамина (т. кип. 200—204°) при перемешивании с внешним охлаждением, вводят 7,4 ч. 12 н. HCl, охлаждают до 5° и при перемешивании вводят 5,5 ч. резорцина. Охлаждение прерывают, чтобы т-ра в течение 5 мин. достигла 25°. За это время вязкость смеси повышается и образовавшийся сироп выливают в форму для получения диска. Жидкость остается в форме до желатинизации, причем т-ра повышается до 55°. Форму затем нагревают 3 часа при 60°. Для удаления водорастворимых продуктов р-ции мембрану вымачивают в дистилл. воде. С. Шишкин

55980 П. Клей, для оптических устройств. Безман, Хонн (Optical cement. Bezman Irving I., Honn Francis J.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2734044, 07.02.56

Для склейки оптич. устройств смешивают 1 об.% *трет*-бутилпербензоата с составом, содержащим в вес. ч.: 60—80 р-ра 12 вес. ч. полистирола в 48 вес. ч. стирола, 40—20 α-метилстирола и 1—5 дивинилбензола. После нанесения клея сборку нагревают 16—40 час. при 110—150°. Р-р полистирола в стироле может быть стабилизирован 4-*трет*-бутилпирокатехином. А. Жданов

55981 П. Способ получения клеев из карбамидных смол. Шейерман (Verfahren zur Herstellung von Leimen aus aminoplastbildenden Kondensationsprodukten. Scheuermann Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 930338, 14.07.55

Растворимые в воде продукты конденсации мочевины и формальдегида во время или после сушки подвергают термообработке, превращая их в продукты, не растворимые, а только набухающие в холодной воде, которые затем переводят в водн. дисперсию. Полученные дисперсии способны прочно склеивать фанеру, даже при небольших конц-иях. Напр., 27%-ный р-р продукта конденсации мочевины с формальдегидом распыляют в горячем воздухе при 140—150°. Полученный порошок нагревают 3 часа при 100°, напр., во вращающейся печи. 38%-ная водн. дисперсия этого порошка хорошо наносится на поверхность и по прочности склеивания не уступает 70%-ному р-ру того же продукта конденсации. М. Альбам

55982 П. Клеи и способ их изготовления. Мид, Шнейдер (Adhesives, process of making and products obtained therewith. Mead John C., Schneider William C.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 509404, 25.01.55

Термореактивный клей для склейки в ВЧ-поле состоит из водн. дисперсии меламинальдегидной смолы и $<$10% низкомолекулярного полиэфира глицерина и себациновой к-ты, получаемого при р-ции эквимолекулярных кол-в компонентов. Р. Франкфурт

55983 П. Способ скрепления фрикционной накладки с металлическим основанием посредством пленки. Антейл (Verfahren zur Befestigung eines Reibungsbelages auf einer metallischen Unterlage mittels eines Bindemittels in Form eines Klebefilms. Antheil Robert Earle) [General Motors Corp.]. Пат. ФРГ 932511, 1.09.55

Клеящую пленку получают смешением на холодных вальцах (в соотношении от 3 : 1 до 1 : 11, предпочтительно 1 : 3—1 : 5) каучукоподобного бутадиенакрилонитрильного или хлорбутадиенового сополимера с термореактивной фенолформальдегидной смолой, предпочтительно содержащей 1 или 2 моля фенола на 1 моль CH_2O. Каучукоподобный сополимер можно предварительно смешивать с небольшим кол-вом активатора (ZnO), вулканизатора (S), ускорителя (меркаптобензотиазола, тиурама) и антиоксиданта (фенил-β-нафтиламина), после чего в охлажд. массу на вальцах быстро вводят измельченную термореактивную смолу и катализатор отверждения (гексаметилентетрамин) и после тщательного перемешивания раскатывают в полосы или ленты на каландрах при ~60°. Для скрепления фрикционной накладки (смесь асбестовых волокон и синтетич. смолы) с металлич. основанием накладку покрывают 20—50%-ным р-ром вышеуказанной термореактивной смолы в кетоне или спирте (ацетоне, метилэтилкетоне, этаноле) с добавкой гексаметилентетрамина и высушивают в течение 15 мин. при 65°. На очищ. поверхность металлич. основания укладывают пленку, на нее пропитанной стороной накладку и все вместе нагревают (в индукционной печи) до полного отверждения термореактивной смолы (обычно 30 мин. 150—200°), одновременно спрессовывая под давл. 1,5—3 $кГ/см^2$. В случае пористой накладки нагревают при 200—210° (30 мин.) и давл. 20—25 $кГ/см^2$. В пленку с высоким содержанием термореактивной смолы (соотношение сополимер: смола = 1 : 5—1 : 11) при изготовлении вводят мягчитель (дибутилфталат или подобные в-ва) для облегчения процесса вальцевания и прессования. Я. Кантор

55984 П. Органическое покрытие для проводов. Мак-Интош (Organic coating for wire. MacIntosh Robert M.) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2715616, 16.08.55

Композиция для получения покрытия на проводнике содержит 4—5 вес.% сополимера, винилхлорида и винилацетата или винилиденхлорида, 4 вес.% смеси, содержащей 1 вес. ч. молочной к-ты и 4 вес. ч. маннита и р-ритель — амилацетат или смесь из 1 вес. ч. толуола и 1 вес. ч. метилэтилкетона. С. Шишкин

55985 П. Электрические конденсаторы (Electric capacitors) [General Electric Co]. Англ. пат. 737443, 28.09.55

Композиция для пропитки конденсаторов содержит 25—50% (или 41,5%) поли-α-метилстирола, 45—65%

(или 56%) стирола и 0,5—10% (или 2,5%) дивинилбензола. С. Шишкин

55986 П. Способ приварки упрочняющих элементов на пленках из пластмасс. Эллингхаузен, Хейнрих, Шмидт (Verfahren zum Aufschweißen von Verstärkungen aus Kunststoff auf Kunststoffolien. Ellinghausen Hermann, Heinrich Walter, Schmidt Gerhard) [Elastonwerk Bayern G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 919139, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5912 (нем.)]

Способ приварки упрочняющих элементов из пластмассы на пленках из пластмасс (особенно из поливинилхлорида) с помощью токов ВЧ состоит в том, что упрочняющий элемент помещают в спец. выточку в одном электроде, поверхность которой может иметь вытисненный рисунок; пленку помещают между этим электродом и плоским противоположным электродом, форма которого соответствует контуру навариваемого усиления, и производят сварку. М. Альбам

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты.** Анализ пластмасс 54659. Губчатые изделия из пластмасс 55767. Пленки из высокополимеров 55993. Покрытие из пластмасс 56016, 56025—56057. Алкидные смолы 56022. Сополимеры аценафтилена 56023. Фенолформальдегидные смолы 56024. Сополимеры производных стирола 56030. Применение пластмасс в пищевой пром-сти 56489. Проф. заболевания при применении эпоксидных смол 56719

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

55987. Новые данные о пигментах, лакокрасочных материалах и покрытиях.— (Neuere Entwicklungen auf den Arbeitsgebieten der Pigmente, Lackrohstoffe und Anstrichmittel.—), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 8, 393—394 (нем.)

Приведены состав, свойства и применение некоторых торговых сортов следующих лакокрасочных материалов: Al-пасты, красок с улучшенными свойствами на основе бутилтитаната, улучшенного сорта пентаэритрита, эпоксидных, глифталевых, силиконовых и меламиновой смол, бутадиенстирольного латекса, тиксотропных добавок и полиадипинатных пластификаторов. См. РЖХим., 1957, 39373. Б. Шемякин

55988. Глицериновые алкиды с применением изофталевой к-ты. Майнер, Хайнд (Glycerine alkyds using isophthalic acid. Miner C. S., Jr., Hind John D.), Offic. Digest., 1956, **28**, № 372, 17—26 (англ.)

Применение фталевого ангидрида при изготовлении алкидных смол не позволяет получить достаточно высокую степень полимеризации смолы при введении масла в кол-ве >47—50%, а в случае использования изофталевой к-ты, нужная степень полимеризации наступает и при 60—63% масла. Определяли оптимальное соотношение этих изомеров при изготовлении алкидных смол. Был получен ряд смол с различным соотношением фталевого ангидрида и изофталевой к-ты, с введением 50—63% соевого масла. Оптимальное соотношение изомеров зависит от жирности получаемых смол. При оптимальных соотношениях изомеров можно получить высоковязкую, хорошо полимеризированную смолу с 46—73%-ным содержанием масла. Пленки, полученные на основе этой смолы, обладают хорошим высыханием, блеском, твердостью, эластичностью, а также стойкостью к удару и истиранию. М. Ваньян

55989. Пентаэритрит. Часть III. Оценка смолообразующих свойств. Чатфилд (Pentaerythritol. Part III. Assessment of resin-making properties. Chatfield H. W.), Paint, Oil and Colour. J., 1955, **128**, № 2975, 956—958, 960 (англ.)

Алкидные смолы, содержащие пентаэритрит, образуют прозрачные р-ры в уайт-спирите, которые при высыхании образуют прозрачные блестящие пленки с хорошим розливом. При погружении в воду на 24 часа пленка таких смол только слегка теряла глянец; восстановление пленок через 24 часа у всех образцов было хорошим, высушенные пленки только слегка помутнели. Часть II см. РЖХим, 1955, 73182. В. Иовлева

55990. Лаковые полиэфирные смолы из неполных аллиловых эфиров глицерина. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А., Тр. моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 91—99

Разработан метод синтеза полиэфирных смол (I), совершенно не содержащих растительных масел, из неполных глицериновых эфиров аллилового спирта. I содержат ненасыщ. аллоксильные группы, способные к р-ции окислительной сополимеризации и образованию необратимых пленок. Наиболее пригодным оказался α-моноаллиловый эфир глицерина, получавшийся в кол-ве 65% вместе с α,α′-диаллиловым эфиром глицерина (35%) из бромистого аллила и глицерина. Вторым компонентом служили янтарная, адипиновая и себациновая к-ты, фталевый и малеиновый ангидриды. Приведены описание синтезов и характеристики I; последние хорошо растворимы в бензоле, толуоле, ксилоле, этилацетате, смеси спирта с ксилолом (1 : 3) и бензолом (1 : 1), определены мол. веса некоторых I. Пленки лака из I испытаны на скорость высыхания, твердость, гибкость, прочность на удар, водо- и щелочестойкость и в везерометре; приведены результаты испытания. Установлено, что пигментированные и непигментированные пленки с высокими показателями образуются из I, получаемых из α-моно- и α,α′-диаллилового эфиров глицерина и фталевого ангидрида; они не уступают пленкам пентафталевой смолы, содержащей до 60% растительных масел, а твердость пленок из моноаллилового эфира выше; обе I светлее пентафталевого лака. Б. Шемякин

55991. Полиэфирные смолы в лаках по дереву. Торричелли (Le resine poliesteri nella verniciatura del legno. Torricelli Giorgio), Ind. vernice, 1956, **10**, № 6, 149—150 (итал.)

Приведены типовые рецептуры лаков по дереву на основе ненасыщ. полиэфирных смол (без указания рецептур смол и катализаторов). Л. Песин

55992. Полиуретановые покрытия. Пфистер (Polyurethan-Anstrichstoffe. Pfister F.), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 13, 244—246 (нем.)

Общие сведения о полиуретановых лакокрасочных материалах. М. С.

55993. Изучение пленок из высокополимеров. Часть I, II. Иноуэ (高分子皮膜の研究．第1報．硝酸纖維素皮膜の屈曲疲勞試驗．第2報．硝酸纖維素皮膜の疲勞強さに及ぼす可塑劑．顔料の影響．井上幸彦)，工業化學雜誌，Kôгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 125—127; № 3, 182—184 (японск.)

I. Изучалась зависимость между максим. изгибом и пределом устойчивости к изгибу пленок из нитроцеллюлозы. Установлено, что между этими величинами существует линейная зависимость. При уменьшении толщины пленки устойчивость ее к изгибу увеличивалась. При увеличении скорости изгиба устойчивость к изгибу уменьшалась. Результаты исследований показаны на графиках.

II. Нитроцеллюлозную пленку (содержание азота 11,78%, степень полимеризации 126) пластифицировали трикрезилфосфатом (содержание 30%), а в качестве пигмента применяли цинковые белила. Ре-

зультаты определения влияния пластификаторов и пигментов на устойчивость к изгибу нитроцеллюлозной пленки показаны на графиках. В. Иоффе

55994. Модифицированные смолы как антикоррозионные пленкообразующие. Хинтервальднер (Modifizierte Kunstharze als Filmbildner für den Korrosionsschutz. Hinterwaldner Rudolf), Kunststoff-Rundschau, 1956, **3**, № 9, 330—334 (нем.)

Описание применения полиакрилатной эмульсии «кор-юнит 70 Е» и полиэфиров в строительстве, хим. и пищевой пром-сти. Начало см. РЖХим, 1957, 24882. Л. Песин

55995. Об электрическом заряде пигментов в системах со связующим. II. Флорус, Хаман (Über die elektrische Ladung von Pigmenten in Bindemittelsystemen. II. Florus G., Hamann K.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 7, 323—331 (нем.)

Исследовалось изменение технич. свойств суспензий пигментов в пленкообразующих в-вах в зависимости от электрич. заряда пигментов. Установлено, что неорганич. пигменты, в зависимости от поверхностной активности суспендирующей среды, заряжены положительно или отрицательно, или электрически нейтральны, а органич. пигменты сохраняют свойственный им электрич. заряд независимо от суспендирующей среды. Добавление смачивающих в-в и средств, улучшающих розлив, влияет на электрич. заряд неорганич. пигментов так же, как суспендирующая связующая среда. Стабильность дисперсии зависит от заряда диспергированных пигментов. Электрич. заряд влияет также на блеск, укрывистость розлив краски, дисперсность и маслоемкость пигментов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 28651. Н. Аграненко

55996. Противокоррозионные пигменты и краски. Эйкхофф (Anti-corrosive pigments and paints. Eickhoff Arnold J.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 6, 27 (англ.)

Сообщается о методике испытаний в атмосферных условиях лакокрасочных покрытий на одной из спец. станций и в морском бассейне при отсутствии промышленных загрязнений воздуха. В результате испытаний многие пигменты, включая свинцовый сурик, цинковый крон, основной хромат цинка, Zn-пыль и основной свинцовый крон, были охарактеризованы как ингибиторы коррозии. Сообщается о противокоррозийном светостойком, немелящем пигменте, известном под названием «основной свинцово-кремниевый крон», представляющем собой сложную форму основного свинцового крона. Б. Шемякин

55997. Применение графита в малярных красках. Фризингер (Die Verwendung von Graphit in Anstrichfarben. Friesinger Otto), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 1, 16—18 (нем.)

Кратко описаны месторождения (в том числе в Австрии), масштабы мирового произ-ва и применение графита в различных отраслях пром-сти, в том числе в лакокрасочной. Наиболее подходящим сортом графита для применения в красках является инертный «графит черный MP», содержащий 90,8% С, 8,4% золы, 0,032% S, 0,45% влаги, и 0,32% гидратной воды; он хорошо диспергируется, не оседает и не всплывает, имеет средний размер частиц 3—4 μ, хорошую красящую силу (интенсивность) и прекрасный черный цвет. Б. Шемякин

55998. Новые данные о покрытиях. Беррелл (A survey of novelty finishes. Burrel Harry), Organ. Finish., 1955, **16**, № 11, 6, 8—12 (англ.)

Общие сведения о морщинистых «кристаллических» трескающихся структурных лакокрасочных покрытиях. Приведены некоторые рецептуры. Б. Шемякин

55999. Достижения в области необрастающих красок. 2. Кингкам (Anti-fouling paints progress. 2. Kingcome J. C.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 6, 206—210 (англ.)

Обзор теорий, объясняющих механизм действия необрастающих красок. Библ. 28 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 35991. К. Беляева

56000. Химически-активные грунты с фосфатом хрома. Сталь («Wash-primers» au phosphate de chrome. Stahl P.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 9, 757—762 (франц.)

Описаны спец. грунты (I) по металлу с высокими антикоррозионными свойствами, на основе поливинилбутираля, содержащие фосфорную к-ту и фосфат хрома. Исходные материалы для I должны отвечать определенным требованиям. Особенно высокая стандартность требуется от фосфата хрома. Поливинилбутираль применяется с очень низким содержанием ацетатных групп, повышение их содержания снижает водостойкость покрытия. Наибольший эффект достигается при применении I для покрытий, стойких к морской воде. В настоящее время I готовят в виде смешанной системы, достаточно стабильной при хранении. Раньше смешивание с фосфорной к-той было необходимо производить лишь перед применением I, что затрудняло их распространение. Н. Аграненко

56001. О продутом льняном масле. Вильборн, Моргнер (Über geblasene Leinöle. Wilborn F., Morgner I.), Fette, Seiten, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 3, 178—181 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучались изменения физ. и хим. характеристик льняного масла при продувании его воздухом в зависимости от т-ры процесса и продолжительности продувания. Показано изменение йодного числа, вязкости, плотности, коэф. преломления, коэф. омыления, перекисного числа, кислотного числа, гидроксильного числа, точки помутнения при прибавлении этанола, кислородного числа и продолжительности высыхания продутых при 100, 120, 150 и 200° масел. Для сравнения даны результаты изучения констант масел, продутых в присутствии резината кобальта. В. Белобородов

56002. Дегидратированные касторовые масла. Марживаль (Les huiles de ricin déshydratées, Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 3, 223—224 (франц.)

Известные сведения о процессах дегидратации касторового масла и его применении в лакокрасочных продуктах. В США потребление касторового масла стоит на 3-м месте после льняного и тунгового. Б. Брейтман

56003. Свойства пленок льняного масла, обработанного циклопентадиеном. Гривс (Properties of films from cyclopentadiene-treated linseed oil. Greaves J. H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 10, 775—776 (англ.)

Проверялись твердость и стойкость к уайт-спириту пленок льняных масел: полимеризованного как такового и в смеси с эфиром копала Конго, а также обработанного циклопентадиеном (аддукта) и его полимера. Добавка нафтенатных сиккативов во всех случаях составляла 0,2% и 0,02% Co. Установлено, что наибольшей твердостью обладают пленки полимеризованного аддукта, наименьшей — исходного аддукта. Стойкость к уайт-спириту была наивысшей у пленок исходного аддукта и наименьшей—у полимеризованного масла. Через 2 недели выдержки пленки всех указанных масел обнаружили одинаково сильное размягчение. К. Беляева

56004. Методы оценки поверхностноактивных веществ для латексных красок. Леонард (Methods of evaluating surfactants in latex paints. Leonard Francis J.), Offic. Digest, 1956, 28, № 377, 441—445 (англ.)

Приведен метод оценки эффективности диспергирующих в-в (I): смешивают 40 *г* газовой сажи с 125 *мл* воды и неоднократно добавляют по 1 *мл* 25%-ного р-ра I с последующим одноминутным перемешиванием до тех пор, пока сажа не станет жидкотекучей; точка разжижения очень характерна, смесь медленнее перемешивается, так как работа мешалки затрудняется. При оценке по этому методу неорганич. белых и других пигментов, применяемых в бо́льших кол-вах по отношению к воде, следует пропорционально увеличивать и кол-во I. Добавление в водн. дисперсную фазу латексных эмульсий, содержащую органич. красящие в-ва, стабилизаторов и эмульгаторов до смешивания с лаком облегчает эмульгирование последнего и значительно уменьшает или полностью устраняет миграцию органич. пигментов в масляную фазу. При модифицировании латексных красок масляными смолами и высоком кислотном числе добавление небольшого кол-ва NH_4OH приводит к образованию мыла и способствует эмульгированию смолы. При низком кислотном числе масляной смолы можно применять неионогенные в-ва типа моноглицерида касторового масла или алкиларилполигликолевого эфира. Поверхностноактивные в-ва, добавляемые в латексные эмульсионные краски, улучшают смачиваемость пигментов, стабильность при т-ре «замерзания — таяния», регулируют вязкость, предотвращают пенообразование. Для нормальных красочных составов достаточно вводить ~1,36 *кг* анионных и 2,26 *кг* неионогенного поверхностноактивных в-в на 380 *л* краски. Б. Шемякин

56005. Применение поверхностноактивных веществ в дисперсных системах. Браун (Use of surfactants in disperse systems. Brown George L.) Offic. Digest, 1956, 28, № 377, 456—471 (англ.)

Рассматриваются вопросы применения поверхностноактивных в-в в красочных составах с целью увеличения растворимости одной жидкости в другой, улучшения процессов эмульгирования, диспергирования твердых в-в в жидкости, смачивания, предотвращения вспенивания при диспергировании газа в жидкости и т. п. Обсуждаются три практич. вопроса: образование пигментной дисперсии, эмульгирование частиц масла и стабилизация латексных частиц в воде. Поверхностноактивные в-ва в зависимости от целей применения могут быть различного типа. Комбинации катионных и анионных поверхностноактивных в-в несовместимы, вследствие образования нерастворимого осадка. Б. Шемякин

56006. Испытания сарана и винильных покрытий, проведенные на кораблях морского флота. Краммер (Recent navy experience with saran and vinyl coatings. Crammer W. W.), Corrosion, 1956, 12, № 5, 65—66 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 37735. М. В.

56007. Окраска алюминиевых автомобильных кузовов. Гриндрод (Finishing the aluminum Doretti. Grindrod John), Canad. Paint. and Varnish Mag., 1956, 30, № 8, 18, 52, 54 (англ.)

Краткое описание современного цеха для окраски спортивных автомобилей «Doretti» в Англии. Б. Шемякин

56008. Теория и практика «паровых барьеров». Херцог (Vapor barriers. Theory and practice. Herzog P. C.), Paint Ind. Mag., 1956, 71, № 8, 10, 12, 14, 58 (англ.)

Установлено, что влага влияет на разрушение лакокрасочного покрытия не только в виде дождя, росы, снега и льда, но конденсация внутренней влаги может быстрее привести к разрушению покрытий, чем выветривание под влиянием обычной дождевой и атмосферной влаги. Одним из наиболее важных путей регулирования конденсации внутренней влаги является применение пленочного парового барьера с внутренней (теплой) стороны наружных стен. Термин «паровой барьер» является сравнительно новым технологич. понятием, под которым надо понимать «мембрану или покрытие, уменьшающие до общепринятого значения перенос паров влаги на единицу площади в единицу времени, в определенных условиях». Для парового барьера применяются различные материалы, напр. Al-фольга, пластмасса в листах, асфальтовые и Al-краски для внутренних поверхностей стен. Библ. 42 назв. Б. Шемякин

56009. Дефекты красок и способы их устранения. 8, 9. Дефекты латексных красок. Брайсон (Paint faults and remedies (8, 9). Faults of latex paints. Bryson H. Courtney), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 3, 31—36, № 4, 37—43 (англ.)

8. Приведена характеристика латексных красок (ЛК) и вводимых в них добавок. Описаны причины возможных дефектов ЛК — недостаточные адгезия и щелочестойкость, вспузыривание, хрупкость пленки, плохая наносимость кистью, коррозия тары от действия ЛК, растрескивание пленки, изменение цвета, выкристаллизовывание солей, шелушение пленки, флоккуляция частиц пигментов в ЛК, низкая текучесть.

9. Разобраны явления вспенивания ЛК при нанесении, недостаточные морозостойкость, глянец пленки, укрывистость ЛК, неприятный запах, неподходящий или неодинаковый размер эмульгированных частиц (глобул) или частиц пигментов, смещение значений pH в ЛК за пределы 8,0—8,5, миграция пигментов, отслаивание пленки ЛК большими кусками, затягивание поверхности ЛК пленкой в открытой таре, недостаточная стабильность эмульсий при хранении и при вибрации, изменения вязкости, недостаточная стойкость покрытий к промывке. Указаны способы предупреждения дефектов. М. Гольдберг

56010. Дефекты красок и способы их устранения. 10, 11. Брайсон (Paint faults and remedies (10, 11). Bryson H. Courtney), Corros. Prevent. and Control. 1955, 2, № 5, 29—32; № 6, 27—31, 41 (англ.)

10. Плеснестойкость красок. Благоприятными условиями для роста грибков являются высокие т-ра и влажность и слабая кислотность среды, в сочетании с отсутствием солнечного света и свежего воздуха. Оптимальными условиями для развития спор грибков является 90—100% влажность при 28°. Быстросохнущие краски, краски образующие твердые водостойкие пленки, изготовленные на полимеризованных, маслах и, в особенности, на смеси тунгового с фенольными смолами, менее подвержены плесневому разрушению, чем покрытия медленно сохнущие и содержащие сырое льняное масло. Введение значительных кол-в ZnO в краску делает пленку стойкой к разрушениям. Все другие пигменты подвержены действию грибков. Стойкость проявляют также краски на основе хлорированного каучука и содержащие хлорированные воски. Рекомендован способ удаления с поверхности краски плесневых грибков путем обжига ее с последующей стерилизацией спец-р-ром. Разобрано явление шелушения лаковых пленок, которое объяснено улетучиванием р-рителя и флокуляцией; наблюдается преимущественно в ни-

троцеллюлозных лаках, наносимых распылением. Рассмотрен процесс изменения вязкости нитролаков и масляных красок, а также оседания пигментов при длительном хранении. Отмечено, что скорость оседания пигмента не зависит от его уд. веса, а обусловлена физ.-хим. процессами между пигментом и связующим.

11. Отслаивание пленок. Отслаивание пленки, связанное с ослаблением адгезии ее к поверхности. Обычно отслаивание пленки вызывается наличием различных загрязнений. Поверхность металла может быть загрязнена жирами, покрыта конденсированной водой, прокатной окалиной или ржавчиной, а также окисями, карбонатами и сульфатами. Описаны основные способы очистки и подготовки поверхности: обезжиривание, механич. очистка и хим. обработка. М. Ваньян

56011. Дефекты красок и способы их устранения. 12. Отслаивание красок на цветных металлах. Брайсон (Paint faults and remedies (12). Peeling on non-ferrous metals (ii). Bryson H. Courtney), Corros. Prevent and Control., 1955, 2, № 7, 37—40 (англ.)

Для устранения отслаивания пленки на цветных металлах рекомендуется предварительное травление и, во избежание повторного окисления и загрязнения, немедленное грунтование. Грунты в данном случае не должны содержать свинцовых пигментов и графита и готовятся обычно на $ZnCrO_4$, в отдельных случаях с добавкой Al-пудры. Заклепки и сварные швы перед травлением должны быть изолированы. Приведены составы травильных ванн: для бронзы и меди, цинка, алюминия, магния и его сплавов. Когда нельзя применить травление, рекомендуется нанесение фосфатирующего грунта. Для устранения указанного дефекта при окраске дерева рекомендуется нанесение грунта, содержащего свинцовые белила и свинцовый сурик на масляном связующем. К. Беляева

56012. Опыты по защите древесины покрытиями масляного типа. Перслоу (The protection of wood against weathering experiments with oil-type finishes. Purslow D. F.), Timber Technol., 1956, 64, № 2205, 361—363 (англ.)

Проведены испытания пенетрирующих пропиток на образцах мягкой и твердой пород древесины. В качестве пенетрирующих средств применяли обычное и разбавленное вдвое р-рителями льняное и минер. масла, пентахлорфенольный чистый и с добавлением водоотталкивающих в-в р-ра. Испытания показали, что без защитной обработки начальный цвет древесины сохраняется только 1—2 месяца, слегка изменяясь до серого цвета. После 18 месяцев на всех поверхностях появлялось тонкое растрескивание, поверхностные волокна становились хрупкими и на мягкой породе наблюдалась эрозия. Разрушение поверхности можно предотвратить соответствующей пропиткой, особенно с применением льняного масла, но обработку следует периодически повторять. Пентахлорфенольные р-ры задерживают изменение цвета (выцветание), но не уменьшают поверхностного растрескивания. Минер. масла хороших результатов не дали. Все полученные результаты несколько отличались между собой в зависимости от сорта испытывавшейся древесины. Во влажных условиях следует вводить также фунгицидные в-ва, напр. пентахлорфенол. Б. Шемякин

56013. Новые точки зрения на защиту от ржавления в современном строительстве. Марпон (Nouveaux aspects de la protection antirouille dans le bâtiment moderne. Marpon R.), Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 7, 604—608 (франц.)

Обсуждаются вопросы применения красок на строительстве, защищающих металлич. части и арматуру зданий как снаружи, так и изнутри. Металлич. части могут быть окрашены в процессе их изготовления, и тогда на строительной площадке возникает лишь необходимость отдельных поправок или подкраски, либо могут быть совсем неокрашены, тогда подготовка поверхности и окраска производятся на стройке. Предварительная защита металлич. частей обычно состоит в покрытии краской, содержащей пылевидный Zn, или в покрытии тонким слоем расплавленного Zn или Al с помощью процесса так называемой металлизации. Такое покрытие наносят на опескоструенную поверхность, к которой вследствие ее шероховатости хорошо пристает краска. В случае нанесения краски толщина первого защитного слоя может быть снижена вдвое. Б. Брейтман

56014. Новые покрытия для машин мясной промышленности. Хебберлинг (Neue Anstrichstoffe für Fleischereien. Hebberling Hans), Vien- und Fleischwirtsch., 1956, 7, 167—168 (нем.)

Краткая характеристика и возможность применения покрытий на основе двухкомпонентных Д — Д-лаков, латексных и глифталевых связующих для волчков, шпигорезок и других машин, применяемых в мясной пром-сти для измельчения мяса и полуфабрикатов. Б. Шемякин

56015. Вредное действие проклеек из льняного масла. Карнон (Les actions dommageables des encollages à l'huile de lin expliquées par les réaction chimiques au sein de cette huile. Carnon Louis), Ind. text., 1956, № 834, 353—355 (франц.)

Пленки из льняного масла, проклеивающие крученые волокна тканей, образуются благодаря окислению и полимеризации масла. Освобождающийся из образовавшихся в пленках перекисей кислород может повести к полному разрушению масла до CO, CO_2, HCOH, HCOOH, CH_3COOH и других низкомолекулярных к-т (через кетоны, дикетоны, оксикислоты, лактоны, согласно различным предположениям). Продукты окисления масла действуют на волокна ткани, вызывая появление хрупкости и растрескивание. Антиоксидантами, связывающими кислород, являются стерины, которые удаляются при очистке масла. Присутствие серы на волокне нежелательно, так как она образует с линоксином трудно удаляемый продукт, поэтому рекомендуют предварительное обессеривание волокна (вискозы). Разрушить волокно, пропитанное льняным маслом, помимо окисления можно также действием известковой воды, образующей на ткани соли Ca и Mg ненасыщ. жирных к-т. Б. Брейтман

56016. Покрытие для пластмасс, металлизированных в вакууме. Барбера (Coatings for vacuum metallized plastics. Barbera C. C.), Industr. Finish., 1956, 32, № 4, 52, 54 (англ.)

При металлизации пластмасс сначала накладывают грунтовое лакокрасочное покрытие, потом металлич. пленку, которую наносят металлизацией в вакууме, после чего изделие покрывают защитным слоем лака. Для металлизации применяют Al и Ag. Грунтовое покрытие должно иметь хорошую адгезию и розлив. Выбор р-рителей для грунта для определенных пластич. материалов ограничен применением только некоторых р-рителей, неспособных разрушать эти материалы и не приводящих к их потускнению и образованию сетки волосных трещин. Для металлизации представляют затруднения такие пластмассы, как пластмассы на основе полистирола, нитро-, ацетил- и ацетобутиратцеллюлозы, которые можно нагревать только до т-ры 60—71°, в то время, когда металлы распыляют при т-ре до 176°. Верхнее

защитное покрытие наносят для сохранности тонкой металлич. пленки. Оно должно быть очень прозрачным, не уменьшать блеск металла, быть бесцветным (при применении для металлизации Ag или Cr), не изменять цвета при старении и, в отдельных случаях воспринимать органич. красители. Б. Шемякин

56017. Контроль качества в лакокрасочной промышленности. Шаткин. Часть III. (Quality control in the paint industry. Part III. (Conclusion). Shatkin Lawrence), Paint. and Varnish. Prod., 1954, 44, № 1, 30—33 (англ.)

Контроль пигментов для лакокрасочной пром-сти предусматривает определение насыпного веса, структуры, маслоемкости, интенсивности, укрывистости и степени дисперсности. Последняя определяет как поведение красок (стабильность, розлив), так и свойства покрытий (прочность, проницаемость). При анализе масел обычно определяют уд. вес, кислотное число, вязкость, йодное число, цвет, запах и в отдельных случаях, напр. для тунгового масла, время желатинизации. Анализ р-рителей включает определения растворяющей способности, т-ры вспышки, скорости испарения, цвета, отсутствия мех. примесей и пределов кипения. Контроль готовой продукции предусматривает обычную проверку пленкообразующих свойств при нанесении материала на соответствующие подложки. Части I и II см. РЖХим, 1957, 21061. К. Беляева

56018. Колориметрическая корректировка цвета красок с применением трех светофильтров — янтарного, синего и зеленого цветов. Кол (Color correction by tristimulus colorimetry. Cole Henry S.), Offic. Digest, 1956, 28, № 379, 624—631, Discuss., 632 (англ.)

Разработан метод расчета кол-ва пигмента, добавляемого в краску для подгонки ее цвета к стандарту, путем измерения абсорбции и коэф. рассеяния пигментов по ур-нию, выведенному на основе теории Кубелки — Мунка. Сконструирована модель механич. счетной линейки для расчета требующегося кол-ва пигмента для подкраски при корректировке цвета краски. Коэф. абсорбции и рассеяния определены для желтой и красной окисей железа и TiO_2; кривые, полученные опытным путем, соответствовали теоретич. гиперболич. кривым. Предварительные результаты, полученные с кроном и фталоцианином голубым, показали несоответствие их с теоретич. данными и необходимость дальнейших исследований. Б. Шемякин

56019. Алюминиевая фольга и требования, предъявляемые к типографским краскам для офсетной печати на фольге. Пингри, Поп (Aluminum foil and requirements of inks for offset foil printing. Pingree Donald, Pope P. T.), Amer. Ink Maker, 1956, 34, № 8, 30—32, 67 (англ.)

Наибольшая пригодность фольги для офсетной печати достигается путем обработки ее поверхности, нанесения виниловых и нитроцеллюлозных покрытий, улучшающих восприимчивость фольги к типографским краскам. Можно применять гибкие, водонепроницаемые латексные и казеиновые покрывные материалы. Краски для офсетной печати на фольге должны обладать хорошими литографскими свойствами: быть твердыми после высыхания, стойкими против царапания, прочно скрепляться с фольгой. Непрозрачные краски должны быть укрывистыми, а прозрачные типографские краски должны способствовать блеску поверхности. Б. Шемякин

56020. Рельефное печатание с применением золотистых и серебристых красок. Кирштейн (Die Gold- und Silberprägung im Stahlstichdruck. Kirstein Joh.), Polygraph, 1956, 9, № 13, 530 (нем.)

В отличие от обычных типографских красок, измельченный металл, входящий в состав бронзовых красок, все же придает полученным отпечаткам некоторую зернистость и это может привести к стиранию рельефного оттиска. Обсуждаются общие вопросы произ-ва бронзовых красок. Основными вопросами при применении последних являются два фактора: получение максим. глянцевитости и хорошей адгезии к бумаге. Склеивание, сцепление с бумажной подложкой достигается при помощи клеящих в-в (связующих) на основе декстрина или подобных в-в. При чрезмерной глянцевитости адгезия может уменьшиться, кол-во бронзовой пудры, соответственно клеящей силе связующего, должно составлять не > 30%, для серебристой бронзы — больше на ~ 10%. Б. Шемякин

56021. Влияние кремневой кислоты на краски для анилиновой и глубокой печати. Дебус (Der Einfluß der Kieselsäure auf Anilin- und Tiefdruckfarben. Debus E.), Polygraph, 1956, 9, № 13, 532 (нем.)

Кратко разобраны получение и применение кремневой к-ты в качестве вспомогательного средства при офсетной и глубокой печати. Выпускается тонкодисперсный продукт аморфной структуры и высокой степени чистоты, называемый аэрозилом; его частицы имеют очень большую поверхность при диам. 4—15 *mμ*; он содержит 99% SiO_2 и 1% примесей. Добавление 0,1—3% кремневой к-ты предотвращает оседание тяжелых пигментов в красках. Аэрозил улучшает качество печати на пластифицированных пленках, применим при печатании на бумаге, его рекомендуется вводить непосредственно в процессе произ-ва типографских красок. Б. Шемякин

56022 П. Алкидные смолы, модифицированные замещенными карбоциклическими кислотами. Брэдли (Alkyd resins modified with substituted carbocyclic acids, and compositions containing the same. Bradley Theodore F.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2734876, 14.02.56

Модифицированная алкидная смола представляет собой продукт р-ции фталевого ангидрида, эквимолекулярного кол-ва глицерина и 5—90 (или 30—60) вес.% (от смолы) *п-трет*-бутилбензойной к-ты. Патентуется также композиция, содержащая указанную алкидную смолу и нитроцеллюлозу. Напр., 107,5 ч. *п-трет*-бутилбензойной к-ты с 80,8 ч. фталевого ангидрида и 70,8 ч. глицерина нагревают 2 часа до 220—240° и выдерживают при этой т-ре в слабом токе CO_2 в течение 7,5 час. Получают твердую смолу с т. размягч. 79,9°, которая хорошо совмещается с нитроцеллюлозой и образует лаковые пленки с хорошей адгезией, твердостью и блеском. А. Жданов

56023 П. Получение сополимеров аценафтилена (Manufacture of inter-polymers of acenaphthylene) [Berger & Sons, Ltd., L.]. Англ. пат. 718584, 17.11.54

Аценафтилен, или его алкильное или галоидное замещенное в ядре производное (напр., CH_3-, C_2H_5-, Cl- или F-производные), сополимеризуют при нагревании с одним (или более) эфиром многоатомного спирта, который получают при этерификации одного (или более) многоатомного спирта с двумя или более карбоновыми к-тами. Можно применять насыщ. или ненасыщ. к-ты (напр., сорбиновую, коричную, акриловую или к-ты, содержащиеся в естеств. высыхающих и полувысыхающих маслах — льняном, тунговом, дегидратированном касторовом, перилловом, подсолнечном, соевом, сафлоровом, хлопковом и

ойтициковом маслах, рыбьем жире. Можно также применять модифицированные маслом алкиды, в которых многоатомный спирт неполностью этерифицирует жирные и частично многоосновные органич. к-ты или ангидриды, напр. фталевый и малеиновый. Р-р в ксилоле нагревают с обратным холодильником вместе с модификатором, напр., моноциклич. α-терпенами, дипентеном, серой, фенолом, дифенилолпропаном или фенольными смолами. Катализаторами могут быть H_2O_2, перекись бензоила, *трет*-бутилперекись, $AlCl_3$ или активированная глина. Через смесь можно продувать воздух или O_2. Аценафтилен добавляют непрерывно или периодически, в течение реакционного периода. Примерами могут служить аценафтилены, сополимеризованные с глифталевыми алкидами на дегидратированном касторовом масле и фталево- или малеиновоэтиленгликолевые алкиды на подсолнечном или касторовом маслах. Сополимеры, растворенные в органич. р-рителях с сиккативами, образуют составы для покрытий воздушной сушки, а в сочетании с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами дают покрытия горячей сушки. Б. Шемякин

56024 П. Фенолформальдегидные смолы, этерифицированные высшими ненасыщенными жирными кислотами и димеризованными канифолями. Флойд (Phenol-formaldehyde resins esterified with higher unsaturated fatty acids and dimerized rosin. Floyd Don E.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2730511, 10.01.56

Способ получения смол для покрытий и эмалей заключается в этерификации *n-трет*-бутилфенолформальдегидной смолы, содержащей в молекуле 4—15 фенольных остатков, смесью высших ненасыщ. жирных к-т и димеризованной канифоли. Степень этерификации составляет не менее 50% (рекомендуется 70—100%). Для этерификации могут быть использованы к-ты, имеющие йодное число 100—160, содержащие 8—22 атома С, индивидуальные, смеси жирных к-т, производные высыхающих или полувысыхающих масел (соевого, хлопкового, маисового). Кол-во димеризованной канифоли, применяемой для этерификации, составляет в композиции 10—50% мол.% (рекомендуется 15—30%). Для ускорения процесса кол-во к-ты может быть взято с 25%-ным излишком. Этерификация осуществляется при нагревании смолы со смесью к-т при т-ре 200—275°, время зависит от т-ры и равняется 4—8 час. при т-ре 260°, при азеотропном методе. Процесс может осуществляться в присутствии трифенилфосфата или других эфиров фосфористой к-ты, при атмосферном, повышенном или пониженном давлении. Этерифицированный продукт не содержит в-в, летучих при 260° и глубоком вакууме. Продукт разбавляется для использования в качестве покрытия до 50% конц-ии в уайт-спирите, в р-р вводятся сиккативы (нафтенаты кобальта и свинца). Лаковая пленка высыхает до отсутствия липкости в течение 4 час. Б. Киселев

56025 П. Способ производства сополимеров (Procédé pour la fabrication de copolymères) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. «In Auflösung»)] Франц. пат. 1061133, 08.04.54 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 20, 4712 (нем.)]

Получение покрытий из сложных полиэфиров, путем применения смесей этих эфиров с сополимеризуемыми этиленовыми соединениями и катализаторами, с добавлением пленкообразующих в-в типа гидрофильных соединений, содержащих длинноцепочечные алифатич. углеводородные радикалы (напр., монтан-воска) и, в особенности, продуктов окисления парафинов, их сложных эфиров и длинноцепочечных к-т, напр. стеариновой к-ты. Так, в качестве материала для покрытия можно применить смесь (в вес. ч.) из 70 полиэфира с кислотным числом 50 (полученного конденсацией 2 молей фталевой к-ты с 3 молями бутандиола-1,2 и 1 молем малеиновой к-ты, в атмосфере инертного газа при 150—180°), 30 стирола, 0,5 оксигидропероксидициклогексилперекиси (из циклогексанона и H_2O_2), 0,5 дибутилфталата, 0,2 парафина (т. пл. 68—72°) и 40 2%-ного толуольного р-ра Со-нафтената. Катализаторы могут быть нанесены последующей операцией. Можно, напр., нанести покрытие из смеси (в вес. ч.) полиэфира 70 и стирола 30 с 0,08% Со-нафтената и церезина 0,2, а потом нанести на покрытие 5%-ный р-р указанной перекиси в стироле. Я. Кантор

56026 П. Смолы из циклопентадиена, глицеридного масла, стирола и α-метилстирола. Хойа (Resins from cyclopentadiens, glyceride oil, styrene and alpha methyl styrene. Hoya Wallace K.) [Pittsburg Plate Glass Co.]. Канад. пат. 515783, 16.08.55

Композицию, пригодную для покрытий, получают нагреванием (до т-ры р-ции, в присутствии органич. перекиси) сополимера (I) ненасыщ. глицеридного масла и циклопентадиена со стиролом (II) и α-метилстиролом (III), причем III берут, в частности, в кол-ве 25—50% от суммарного веса I и II. Так, смесь (в вес. %) из 20—95 I, содержащего 30—55 циклопентадиена и 70—45 ненасыщ. глицеридного масла, и 80—5 смеси из 25—50 III и 75—50 II нагревают под атмосферным давлением при 200—310° до завершения р-ции сополимеризации. Я. Кантор

56027 П. Материал с покрытием. Арчидьяконе (Coated base, the coating being in macrocrystalline form and composed of normally solid film forming material and trioxane. Arcidiacono Peter) [Harvel Research Corp.]. Канад. пат. 513502, 7.06.55

На основание (подложку) нанесено макрокристаллич. покрытие, представляющее собой композицию твердого пленкообразующего в-ва и триоксана. В качестве пленкообразующих в-в могут быть использованы сложные поливиниловые эфиры (поливинилацетат), сополимеры сложных виниловых эфиров, поливинилацетали, простые и сложные эфиры целлюлозы. Б. Киселев

56028 П. Процесс, улучшающий светопрочность цветных лаковых покрытий (Process for improving the fastness to light of coloured lacquer coatings) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 737385, 28.09.55

Для улучшения светопрочности цветных лаковых покрытий в лак вводят уретан, не имеющий свободных спиртовых ОН-групп и содержащий по крайней мере две уретановые группы, связанные мостиком с не менее, чем двумя атомами С, или вводят компоненты, способные образовывать такие уретановые группы. Лак может быть нитро- или ацетилцеллюлозным, на основе высыхающих масел или шеллака. В качестве уретанов могут применяться дибутилтолуол-, 2,4,6-трибутилтолуолуретаны; уретаны, получаемые при взаимодействии фенилизоцианата с диэтанол- или метилдиэтаноламином или при взаимодействии метанола, бутанола, бензилового спирта или фенола с продуктом р-ции многоатомных спиртов с диизоцианатами; алкил- или арилуретаны, получаемые из изоцианатов и модифицированные полиэфирами или смолистыми продуктами конденсации CH_2O с фенилендиуретаном или 3-оксифенилуретанами. В. Шемякин

56029 П. Приготовление пигмента пурпурного кадмия. Маркот (Preparation of cadmium sulfoselenide reactants. Marcot Guy C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509405, 25.01.55

Патентуется способ улучшения цвета пигмента пурпурного кадмия путем применения шихты, не выделяющей свободной серы при прокалке. Шихта состоит из CdS, металлич. Se и $CdCO_3$. Мол. соотношение Se : CdO 3 : 2 и CdS : Se минимум 1 : 3. $CdCO_3$ получается осаждением р-ра $CdSO_4$ р-ром бикарбоната щел. металла. К. Беляева

56030 П. Сополимеры производных стирола и способ их получения. Сампл (Styrene-copolymer and method of producing the same. Sample James H.) [Sherwin-Williams Co.]. Канад. пат. 515793, 16.08.55

Ароматич. виниловые соединения (в частности, α-метилстирол или дивинилбензол) и высыхающее или полувысыхающее масло (содержащее изолированные двойные связи и частично полимеризованное продувкой O_2-содержащим газом) нагревают при ~107—260° в присутствии 0,02—1% (от веса масла) растворимого в масле металлич. сиккатива, в частности соли из тяжелого металла и жирной к-ты растительного масла или рыбьего жира, нафтеновой или смоляной к-ты, и 0,5—2% (от веса масла) неметаллич. перекиси. Сополимеры с соотношением виниловое соединение: масло = 60 : 40—25 : 85 быстро высыхают и стойки к уайт-спириту. Я. Кантор

56031 П. Способ нанесения распылением покрытия на листовой материал с нагреванием покрытых поверхностей. Мосберг (Process of spray coating a web and heating the coated surface. Mossberg Bengt Johan Yngve) [Aktiebolaget Statens Skogsindustrier]. Пат. США 2721505, 25.10.55

Картон, папку, сухую штукатурку и прочие волокнистые материалы с окрашенной поверхностью изготовляют, вводя пропитывающее в-во и пигмент во влажный волокнистый материал, после его отлива в виде непрерывной ленты, но до окончательной формовки горячим прессованием. Пропитку (имеющую кислую р-цию) наносят распылением на одну сторону ленты, которую затем прессуют под высоким давлением при нагревании, прижимая обработанной стороной к полированной поверхности. Пропитка и пигмент должны проникнуть в материал и равномерно распределиться в нем на определенную глубину, не вызывая прилипания к полированной поверхности. Одновременно отжимают имеющуюся воду через противоположную сторону ленты. Картон отверждают при 150—200°. Ю. Васильев

См. также: Определение фталевого ангидрида в красках 54767. Подготовка поверхности перед окраской 55010. Окраска поверхности 56605. Краски для пластмасс 55918. Окрашивание в электростатич. поле 56618

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

56032. Изучение неизменяемости древесины (XI). Кристаллические области в целлюлозе старой древесины. Кохара, Окамото (木材の老化に關する研究. 第 XI 報. 古材纖維素の結晶領域の變化・小原二郎, 岡本一), 日本林學會誌. Нихон рингаккай он, J. Japan. Forest. Soc., 1955, 37, № 9, 392—395 (японск.; рез. англ.)

Степень кристалличности (СК) целлюлозы старой древесины определялась методом Battist's. СК холоцеллюлозы (I) старой древесины постоянна и значительно выше СК I новой древесины. Со временем содержание I в старой древесине постепенно уменьшается, а содержание кристаллич. части целлюлозы на единицу массы старой древесины сначала повышается, а затем медленно падает. Такое же изменение содержания кристаллич. части целлюлозы старой древесины наблюдается при нагревании древесных опилок. Л. Михеева

56033. О содержании метоксилов и метилглюкуроновой кислоты в буковой древесине. Вацек, Ас (Über den Methoxyl-und Methylglucuronsäyregehalt des Buchenholzes. Wasek Anton, Aas Christian), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 5, 662—668 (нем.)

Исследована прочность метоксилов (М) буковой древесины (БД) при различных обработках по сравнению с еловой древесиной (ЕД) (РЖХим, 1956, 27333). Переходящая в р-р при обработке БД 5%-ным р-ром NaOH (48 час. при 20°) часть М (1,15%) в 3 раза превышает таковую из ЕД, в то время как содержание отщепленных М в маточных р-рах после обработки того и другого вида древесины практически одинаково (0,14 и 0,175%). При кипячении с 20%-ным щелоком потеря М для БД составляет 1,48%, причем в маточниках в виде метанола найдено 0,32%. Из полученных данных (считая на содержание М в метилглюкуроновой к-те 14,9%) содержание метилглюкуроновой к-ты в БД составляет 2,15% сравнительно с 2,47% М для ЕД. Описано определение лигнина и метанола и условия кислотного предгидролиза и обработки р-рами щелочей. Ю. Вендельштейн

56034. К химии оксистильбенов хвойных. Зон, Мундер (Beitrag zur Chemie der Oxystilbene der Nadelhölzer. Sohn A. W., Munder H.), Holzforschung, 1955, 9, № 6, 161—166 (нем.; рез. англ.)

Подтверждено, что 4,4-диокси-3,3′-диметоксистильбен (I) является продуктом щел. расщепления лигносульфоновой к-ты (наилучшие выходы 1% от лигнина или 0,3% от древесины), а не составной частью природной сосновой древесины. I был получен также (с меньшими выходами) экстракцией (80°, 24 часа) тонкоизмолотой древесины 30%-ной уксусной к-той с последующей щел. обработкой экстракта. При фракционном разделении технич. лигносульфоновой к-ты (50%-ный водн. р-р Са-лигносульфоната доводился до pH 7) наибольший выход I получен из последней фракции, не дающей осадка при добавке этанола. Ванилин не может считаться промежуточным продуктом образования I, а выход I не связан с содержанием S в лигносульфоновой к-те. В-ва, образующие I, имеют кислотный характер. Оптимальные условия получения I—120°, 6 *ати*, 60 *г/л* NaOH при конц-ии Na-лигносульфоната 138 *г/л*. Колич. определение I производили в виде хорошо кристаллизующегося диацетильного производного. Е. Калиновская

56035. Древесина — химическое сырье будущего. Лок (Wood — the future chemical raw material. Locke Edward G.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 8, 289—291. Discuss., 291—292 (англ.)

Отмечается необходимость комплексного использования древесины с одновременной полной переработкой всех отходов. Большое значение придается получению фурфурола, оксиметилфурфурола, левулиновой к-ты, глицерина и других многоатомных спиртов, а также использованию лигнина для получения фенолов и гексанолов и новым физ. методам обработки древесины и целлюлозы. Н. Рудакова

56036. Перспективы химического использования древесины. Арн (What's ahead for chemicals from wood? Arne Frances), Chem. Engng, 1956, 63, № 11, 282, 284, 286 (англ.)

В США имеется ежегодно ~100 млн. *т* отходов на деревообрабатывающих предприятиях, примерно столько же неликвидной древесины на лесозаготовках и

~9 млн. *т* органич. в-в в отработанных щелоках целлюлозно-бумажной пром-сти. Намечено получение, помимо угля, канифольно-скипидарных продуктов, антиокислителей, эмульгаторов, связующих, наполнителей для пластмасс, диметилсульфида и метилмеркаптана, ванилина, газовой сажи, β-конидендрина и др. Н. Рудакова

56037. **Равновесие концентрации уксусной кислоты в системе водный раствор — парогазовая фаза.** **Чалов Н. В., Александрова О. А.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 1, 14—16

Рекомендуется следующая ф-ла для расчета коэф. фазового равновесия (K): $\lg K = (0{,}029405 - 0{,}0001534x)\, t - 1{,}68707 + 0{,}015656x$, где t — т-ра в градусах, x — конц-ия уксусной к-ты в водн. р-ре в вес.%. Расхождения в значениях K, вычисленные по обобщенной ф-ле и определенные экспериментально, не превышают долей процента. А. Хованская

56038. **Чернокислотный непрерывнодействующий аппарат.** **Шульгин Ю. Н., Четвериков Д. И., Тарасова А. Г.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 1, 27—28

56039. **Многократное использование пара.** **Гудин Я. Я.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 1, 26

Разработана схема многократного использования пара для сокращения его расхода при разгонке смолы. А. Х.

56040. **О технологии получения и облагораживания канифоли.** **Хунтенбург** (Zur Technologie der Gewinnung und Veredlung von Harz. **Huntenburg Wilhelm**), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 1, 29—31 (нем.)

Приведены сведения о свойствах сосновой живичной канифоли, составе ее смоляных к-т, а также о способах подсочки сосны. Способ Гессенланда (герм. пат. 638451, 642002), заключающийся в опрыскивании карры хим. реагентами (на практике 25% HCl), очень распространен. Недостатки этого способа: коррозия приемников и кристаллизация канифоли, вызываемая изомеризацией смоляных к-т HCl. Для устранения способности к кристаллизации предложено нагревание канифоли до начала разложения и частичная нейтр-ция живицы до ее переработки. В. Высотская

56041. **Влияние кальция на реакцию окисления редуцирующих сахаров меднощелочным раствором.** **Низовкин В. К., Емельянова И. З.**, Сб. тр. Всес. н.-и ин-та гидролизн. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1956, 5, 56—66

При содержании Ca до 6 *мг* в 20 *мл* медющел. р-ра (МЩР) кол-во сахара, расходующегося на восстановление 1 *мг* Cu, возрастает с повышением конц-ии Ca, при содержании Ca свыше 6 *мг* в 20 *мл* МЩР расход сахара понижается и при титровании выпадает голубоватый осадок. Влияние Ca на редуцирующую способность (РС) сахаров зависит от природы сахара: наибольшее снижение РС наблюдалось у галактозы (28%); у арабинозы 23%, глюкозы и ксилозы 12% и фруктозы 6%. РС сахаров повышается при уменьшении конц-ии $NaOH$ и снижается при увеличении конц-ии сегнетовой соли в МЩР. Соединение Ca с продуктами превращения молекул сахаров в щел. среде и р-ции Ca с компонентами МЩР обусловливают влияние Ca на РС сахаров. Ю. Вендельштейн

56042. **О механизации древесносырьевых цехов гидролизных заводов.** **Молочный Б. М.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 25—26

56043. **Непрерывный бессепарационный метод сбраживания гидролизного сусла.** **Андреев К. П., Болондзь Г. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть 1955, № 7, 5—27 (русск.); (全連邦加水分解發酵科學研究所. アンドレーエフ G. V., ボロンヂ K. П.), ソ連經濟, 輕工業レポート, Сорэн кэйдзай, кэйкогё рэпото, 1956, № 10, 55—75 (японск.)

Разработан непрерывный бессепарационный метод сбраживания (БС) нефильтрованного гидролизного сусла с выделением дрожжей (Д) отстаиванием. При БС выход спирта со 100 *кг* сбраживаемых редуцирующих в-в повысился на 2,6%, осаждение лигнина в чанах значительно снизилось, т. к. Д Ав-1 и Лв-4 не увлекают в осадок частичек мелкодисперсного лигнина; конц-ия Д в бражке не снижалась и составила в среднем 15 *г/л*. Переход на работу по методу БС по ориентировочным расчетам даст снижение себестоимости 1 *дкл* спирта на 1 руб. М. Шпунтова

56044. **Производство фурфурола.** **Фан Юй-шэн** (糠醛的製造. 方禹聲), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 10, 488—490 (кит.)

Описаны лабор. и заводской способы получения фурфурола из растительного сырья (главным образом из кукурузы), его анализ и применение. К. Ч.

56045. **Кислотно-восстановительный метод получения фурфурола из подсолнечной лузги.** **Болтенков Н. В.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 260—264

См. также РЖХим, 1955, 15340.

56046. **Достижения в области консервирования древесины в США за 1954—1955 г.** **Хатфилд** (Advances in the field of wood preservation in the United States in 1954—55. **Hatfield Ira**), Forest Prod. J., 1956, 6, № 2, 59—62 (англ.)

Обзор. (Вопросы экономики, новые консервирующие средства, способы обработки, методика испытаний и области применения обработанной древесины). Библ. 16 назв. Н. Рудакова

56047. **Консервирование древесины. II.** **Санчис-Баталья** (Preservación de la madera. (II). **Sanchis Batalla Adelardo**), Ion, 1956, 16, № 180, 401—404, 417 (исп.)

Обзор. Библ. 13 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 79731. А. Х.

56048. **Защита древесины в горном деле (I).** **Эльман** (Holzschutz im Bergbau (I). **Ohlmann J.**), Bergbautechnik, 1956, 6, № 6, 323—329 (нем.)

В-ва для защиты указанной древесины не должны ухудшать воздуха рудника, снижать сигнализационной способности, увеличивать горючести и дымообразования при пожарах. Рассмотрены причины, вызывающие преждевременное разрушение древесины в рудниках, и способы подготовки древесины перед консервированием. Приведены фирменные названия защитных материалов, вырабатываемых в ГДР для применения в горном деле, указаны фирмы — изготовители. Не рекомендуется применение мышьяковых солей из-за их ядовитости, возможного образования AsH_3— сильный легочный яд. Большое значение приобретает пропитка искусств. смолами. Разобраны различные методы пропитки. Наилучшие результаты дает метод автоклавной пропитки, повышающий длительность службы древесины в 3—5 раз. Е. Калиновская

56049. **К вопросу о «задыхании» бука.** **Коукал** (K otázce zapaření buku. **Koukal Miroslav**), Drevo, 1955, 10, № 4, 83—85 (чешск.)

Физиологич. процесс, вызываемый высыханием бука, является причиной «задыхания» буковой древесины. Намечены мероприятия по ее охране. Е. Ш.

56050. **Методы и средства для увеличения долговечности строевого леса.** **Эдегер** (Metoder og midler til å øke trevirkets varighet. **Ødegaard H.**), Tekn. medd.— NSB, 1955, 3, № 2, 50—57 (норв.)

56051. **Современный способ консервирования древесины и деревянных строений.** **Беккер** (Moderne Verfahren zur Konservierung von Holz und Holzbauten. **Becker Heinrich**), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 10, 280—281 (нем.)

Приведен перечень отдельных групп в-в, применяемых в качестве защитных средств. Растворимые в воде: соединения Zn, NaF в смеси с динитрофенолом, фторосиликаты, бифториды K и NH_4, смесь NaF, $K_2Cr_2O_7$ и динитрофенола с добавкой Na_2HAsO_4, пентахлорфенолят Na; маслянистые: препараты каменноугольного дегтя и хлорнафталина, а также смеси солей, напр. фторидов, бихроматов и арсенатов с маслянистыми в-вами, напр., каменноугольной смолой, хлорнафталинами или пентахлорфенолом и эмульгаторами и стабилизаторами. Указаны их преимущества и недостатки и главные области применения. Ю. Вендельштейн

56052. **Пропитка древесины сульфатом меди. Зыха, Хертель** (Zur Frage der Holzimprägnierung mit Kupfersulfat. Zycha H., Härtel W.), Mitt. Biol. Bundensanst. Land — und Forstwirtsch., 1956, № 86, 49—63 (нем.)

Установлено, что 3,5 *кг* / $м^3$ $CuSO_4$ предохраняет древесину от *Lenzites* и *Lentinus* на длительный срок; для защиты от *Poria* требуется содержание до 100 *кг* / $м^3$. Древесиной хвойных удерживается и не поддается выщелачиванию 2,5—3,5 *кг*/$м^3$ $CuSO_4$. Кол-во такой соли не зависит от кон-ции пропиточных р-ров, способа пропитки, влажности пропитываемых образцов и их последующего высушивания. Н. Рудакова

56053. **Физические методы испытания хромо-мышьяковой пропитки столбов. Рёйссе, Цаубитцер** (Physikalische Möglichkeiten zur Prüfung der Chrom-Arsen-Tränkung von Masten. Reusse Wilhelm, Zaubitzer Richard), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13**, № 6, 221—226 (нем.)

Соединения Cr и As в древесину (ель, сосна) диффундируют практически на одинаковую глубину. Проникновение в древесину качественно устанавливают путем рентгеновских снимков (35 *кв*, 10 *ма*, 0,6—1 мин.) дисков толщиной 10—15 *мм*, вырезанных из пропитанной древесины. Колич. оценка затруднительна из-за недостаточной контрастности снимков, связанной с малыми порядковыми числами Cr и As. При лабор. исследовании механизма проникновения пропиточных средств в древесину использованы р-ры, содержащие Cr частично (2,1%) в виде радиоактивного компонента в форме $K_2{}^{51}{}_{24}Cr_2O_7$ или $Na_2{}^{51}{}_{24}Cr_2O_7$ (чистый γ-излучатель с компонентами 0,33 и 0,237 *Мэв*). В радиальные отверстия (ϕ 6 *мм*), просверленные в тонких дисках древесины, вводили микротрубки на глубину 5, 10, 15... 60 *мм* от периферии для отсчета импульсов; скалывали кольцевые пробы (шириной 2,5 *мм*) от этих дисков, измельчали пробы и замеряли среднее значение импульсов счетной трубкой при вращении проб, равномерно распределенных в кольцевом пространстве между картонными цилиндрами. Для колич. определения необходимо выверить аппаратуру на пробах древесины с известным содержанием пропиточного в-ва. Для ориентировочного определения содержания компонентов в пропитанных столбах применимо нейтронное облучение в атомном реакторе высверленных стержней (ϕ 10 *мм*) с замером импульсов от сколотых, измельченных проб (толщина 2 *мм*), помещенных в латунный цилиндр, окруженный шестью трубками счетчика. Измерения целесообразно проводить через 4—5 суток после облучения, когда излучение радиоактивных изотопов K и Na снизится до незначительных размеров, и можно замерить γ-излучение ${}^{51}_{24}Cr$ и ${}^{76}_{33}As$. Предварительными опытами чувствительность измерения оценена в ∼ 1 *мг*. Аппаратура также должна быть выверена на пробах с известным содержанием Cr и As. Е. Калиновская

56054. **Исследование содержания консервирующих солей в пропитанных телеграфных столбах после разных сроков эксплуатации. Суолахти** (Tutkimuksia eri pitkiä aikoja käytössä olleiden suolalla kyllästettyjen pylväiden kyllästysainepitoisuuksista. Suolahti O. Valtion tekn. tutkimuslaitos, 1956, Sar. I, № 2, 16 s.) (фин.; рез. англ.)

Исследовано содержание консервирующих солей Вольмана и Болидена в телеграфных столбах, находившихся в эксплуатации 5—15 лет. Пробы древесины отбирали сверлом из нижней, средней и верхней части столба. В столбах, пропитанных солью Вольмана по методу Бушери, через 15 лет и, в пропитанных под давлением солями Вольмана и Болидена, через 5 лет не наблюдали заметного выщелачивания солей. Содержание мышьяка в разных партиях столбов изменялось в пределах 0,03—0,30% As_2O_5 от веса сухой древесины. Н. Рудакова

56055. **О количественном определении фтора в древесине в целях оценки процессов консервирования строительных материалов. Кёртинг** (Über die quantitative Fluorbestimmung im Holz als Bewertungsmöglichkeit für praktische Holzschutzmassnahmen im Bauwesen. Körting A.), Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtsch., 1956, № 86, 3—32 (нем.)

56056. **Сырьевые перспективы. Джонс** (Raw material trends. Jones W. T.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, **19**, № 4, 72, 74, 75; Paper Mill News, 1956, **79**, № 16, 71—72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86 (англ.)

Потребление балансовой древесины достигло в 1955 г. 32,8 *млн* корд; целлюлозы выработано 20,8 *т*, т. е. больше чем в 1954 г. соответственно на 14,8% и 13,7%. Наибольшее увеличение выработки падает на сульфатную целлюлозу 871000 *т* за один год. Приведены данные о потреблении древесины за 1939 г. и с 1948 по 1955 г., о выработке и потреблении древесной целлюлозы, ее импорте и экспорте, о сборе и потреблении макулатуры, тряпья и другого растительного сырья, а также о выработке и потреблении бумаги в США. С. Иванов

56057. **Возможности и значение греческой целлюлозной промышленности, использующей в качестве сырья солому. Зисаки З.**, (Αι δυνατοτητες και η ζημασια της ελληνικης βιομηχαγιας αχυποκυτταπινης. Ζησακη Ζ. Π.). Τεχνικα Χρονικα, Γενικη εκδοσις Техника хроника. Геники экдосис, 1956, № 109—110, 7—13 (греч.)

56058. **Возобновление насаждений и использование древесины (хвойных и лиственных) для производства древесной массы. Маркуис** (Conservation and utilization of wood for mechanical pulping. Marquis Ralph W.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 40А, 42А, 44А (англ.)

56059. **Получение целлюлозы для производства бумаги и вискозной целлюлозы из буковой древесины по сульфитному методу. Пальчевский, Рутковский** (Otrzymywanie mas cellulozowych wiskozowych i papierniczych z drewna bukowego metodą siarczynowa. Palczewski Tadeusz, Rutkowski Jan), Prace Inst. celul-papiern., 1956, **5**, № 1, 1—16 (польск.; рез. русск., англ.)

При получении вискозной целлюлозы (Ц) из буковой древесины сульфитным способом максим. т-ра варки должна быть на ∼5° выше, а время пропитки увеличено на ∼30 мин. по сравнению с такой же варкой еловой древесины. Вискозная буковая Ц легко отбеливается при трехступенчатом способе обработки и общем расходе ∼3,5% активного хлора. Отбеленая Ц содержит по сравнению с Ц из еловой древесины больше пентозанов на ∼2,5% и гумми на ∼2%. При получении Ц для бумажного произ-ва т-ра варки должна быть ниже на 10°, чем при варке еловой древесины. Целесообразно повышение содержания CaO в варочной к-те до 1,1—

1,2% и применение вакуумизации щепы перед варкой. Для отбелки Ц с жесткостью 100—110 по Бьёркману расходуется ~6,5% хлора. Механич. свойства буковой Ц (беленой и небеленой) значительно ниже, чем еловой.
А. Хованская

56060. **Сравнение действия варочного раствора с натриевым, кальциевым и смешанным основанием при сульфитной варке западного гемлока. Гаррис, Уэйман** (A comparison of sodium, calcium, and mixed-base liquors in the sulphite pulping of Western hemlock. Harris G. R., Wayman M.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 3, 231—235, 238 (англ.)

Проведены опытные варки щепы западного гемлока с варочным р-ром на натриевом (I), кальциевом (II) и смешанном в равных кол-вах Ca и Na (III) основаниях при общем содержании SO_2 5,0—7,5% и содержании связанного SO_2: 0,8; 1,0 и 1,3%. При применении р-ра с I (т-ра варки 80—154°) получали целлюлозу лучшего качества, чем с II: снижалось перманганатное число, увеличивалась степень белизны, также улучшались и другие показатели, напр. содержание α-целлюлозы, и т. д. Продолжительность варки с р-ром на I для получения целлюлозы одинаковой вязкости, несколько больше, чем с II. Результаты для III обычно занимают промежуточное положение между I и II.
Н. Рудакова

56061. **Производство целлюлозы из тростника в Китайской Народной Республике. Фотеев С. П.**, Бум. пром-сть, 1956, № 11, 27—30

Описан процесс промывки, очистки, сортирования, сгущения и беления сульфитной тростниковой целлюлозы. Она имеет повышенную жирность (14—18° ШР) и на промывку 1 *т* расходуется 20—22 *м*³ свежей воды, а на отбелку 1 *т* 17—18 *квт-ч* электроэнергии. Начало см. РЖХим 1957, 13652.
А. Х.

56062. **Очистка сульфитной целлюлозы на центриклинерах. Андерсон** (Centri-cleaning of sulphite pulp. Anderson Donald D.), Tappi, 1955, 38, № 9, A 183—A 185 (англ.)

Центриклинер № 600 имеет диаметр верхней части конуса 75 *мм* и нижней части конуса 6 *мм* при общей длине последнего 800 *мм*. Отходы от центриклинера содержат волокно, поэтому очистку производят в 2,3 и даже 4 ступени. Из последней ступени отходы сбрасываются в сток. В верхней части конуса центробежная сила превышает силу тяжести в 286 раз, тогда как в нижней части конуса в 61 900 раз. Эти данные подтверждаются стробоскопич. наблюдениями за числом оборотов спирали потока в различных частях конуса. Описана производственная установка для очистки сульфитной целлюлозы производительностью 120 *т* в сутки, состоящая из двух вибрирующих сучколовителей, двух первичных и одной вторичной сортировки Коуена и 308 центриклинеров, установленных в три ступени (на первой ступени 256, на второй 40 и на третьей 12 штук). Все центриклинеры имеют указанные выше размеры, обладают средней производительностью 90 *л/мин*, и работают под давл. 3,3 *ат*. Очищ. массу с первой и второй ступени передают на сгуститель, а с третьей ступени возвращают на вторую ступень, смешивая с отходами после первой ступени очистки; отходы с третьей ступени очистки сбрасывают в сток. Подачу отходов на вторую и третью ступени очистки производят насосами. Нагрузка первичных и вторичных очистителей регулируется пневмо-клапанами, связанными с устройствами, контролирующими уровень массы в питательных баках. Вся установка центриклинеров занимает площадь ~ 40 *м*². Показано, что кол-во отходов после третьей ступени >1 *т* в сутки, потребная энергия 1,5 *л. с.* на 1 *т* в сутки. При очистке удаляется ~50% щепочек и 95% прочих загрязнений.
С. Иванов

56063. **Удаление смол из сульфитной целлюлозы путем фракционирования волокон. Дубах, Рутисхаузер** (Entharzung von Sulfitzellstoffen durch Faserfraktionierung. Dubach Max, Rutishauser Max), Das Papier, 1957, 11, № 3-4, 37—43 (нем.; рез. англ., франц.)

Содержание смол в сульфитной целлюлозе (СЦ) снижается и ее способность отбеливаться повышается путем удаления фракционированием волокон О (коротких волокон), богатых смолой и лигнином. Для этой цели весьма пригоден фильтр ATTIS, с помощью которого можно работать при высоких конц-иях СЦ. Лучшие результаты для сосновой СЦ получены с ситами, имеющими отверстия от 0,3 *мм*. Фракционирование сосновой СЦ с различным содержанием смол позволило установить закономерности в соотношениях между степенью удаления смолы и потерями короткого волокна. Фракционирование влияет на хим. и физ. свойства СЦ.
Ю. Вендельштейн

56064. **Расчет и оценка регенерации по сере, израсходованной на варку. Боришек** (Výpočet a hodnotenie regeneracie podle síry spotrebovanej na varenie. Borišek R.), Papier a celulosa, 1954, 9, № 6, 136—137 (словац.)

Предложен новый быстрый метод определения S в сульфитных щелоках путем их сжигания и определения SO_2 титрованием. Этот метод позволяет определить процент регенерации SO_2 и расход S на варку целлюлозы.
З. Бобырь

56065. **Производство крафт-целлюлозы из различных твердых пород древесины, произрастающих в северных и южных районах США. Маунг Май Аунг** (Kraft pulping of various species of hardwoods from northern and southern United States. Maung Mai Aung), Tappi 1955, 38, № 9, A185 — A188 (англ.)

Проведены варки восьми различных древесных пород: тополя, осины, бука, березы (2 вида), клена, красного камедного дерева (род австралийского эвкалипта), дуба в варочных котлах с электрич. обогревом, при максим. т-ре 160°. Варки производили из смеси 4 и более пород. Подбор смеси влияет на процесс варки, но для процесса отбелки не имеет такого значения. Выход крафт-целлюлозы из древесины твердых пород обычно повышается с повышением сульфидности щелока до 20%.
Е. Гурвич

56066. **Исследование процесса промывки сульфатной целлюлозы в диффузорах с применением сит Маркила-Бракс. Перлинский, Попелек** (Badanie procesu mycia masy celulozowej siarczanowej w dyfuzorach z zastosowaniem sit Markila-Brax. Perlinski Zdzisław, Popiołek Jan), Prace Inst. celul.-papiern, 1956, 5, № 1, 17—30 (польск.; рез. русск., англ.)

56067. **Окисление сульфатного черного щелока. Грабовский В. А., Максимов В. Ф.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1956, вып. 4, 104—114

В целях оздоровления атмосферы, сокращения потерь S при выпарке, уменьшения коррозии выпарных аппаратов, повышения сульфидности белого щелока, снижения расхода извести на каустизацию и улучшения топливных свойств сухого остатка исследовано окисление сульфатного черного щелока (СЧЩ) в лабор. условиях (колонка со стеклянной насадкой поверхностью 7,4 *см*²/*мл*) при различной т-ре и расходе СЧЩ и воздуха и при различном содержании Na_2S в СЧЩ. Показана возможность окисления СЧЩ на 80—90% при т-ре СЧЩ ≥ 70°, подаче его 4—5 *л/час* на 1 *м*² поверхности насадки и расходе 250—450 *л* воздуха на 1 *л* СЧЩ. Полного удаления иона S достичь не удалось. Применение подогретого воздуха не дает положительных результатов.
Ю. Вендельштейн

56068. Сульфат-лигнин, пирокатехин и другие фенолы, как катализаторы при окислении ионов гидросульфида. Энквистт, Экман (Sulfatlignin, pyrokatekol och andra fenoler som katalysatorer vid oxidation av hydrosulfidjoner. Enkvist Terje, Ekman Kurt), Suomen kemistis. tiedonantoja, 1955, 64, № 1-2, 47—51 (швед.; рез. англ.)

Процесс аутоксидации гидросульфида в черных щелоках в присутствии кислорода протекает очень быстро, а в белых медленно. Он катализируется в белых щелоках при 100° добавлением небольших кол-в пирокатехина. При исследовании каталитич. действия ряда в-в, присутствующих в черных щелоках, установлено, что каталитич. действие проявляет наиболее сильно пирогаллол. Каталитич. действие сульфатлигнина>резорцина>флороглюцина>гваякола. М. Нагорский

56069. Устранение запаха распространяемого сульфатноцеллюлозными заводами. Кубелька (Odstranění zápachu sulfátových celulosek, Kubelka Václav), Papír a celulosa, 1955, 10, 102—105 (чеш.; резюме русс.)

Препятствием к развитию произ-ва сульфатной целлюлозы является запах, заражающий окрестность з-да. Этот запах можно сравнительно просто без больших затрат устранять сжиганием сульфатных щелоков в регенерационных агрегатах. А. З.

56070. Усовершенствования процессов варки целлюлозы с высоким выходом из древесины твердых пород. О'Донохью (Developments in high-yield pulping of hardwood. O'Donoghue Roderick), Paper Ind., 1955, 37, № 6, 534—535 (англ.)

Указаны сульфатный и сульфитный способы получения полуцеллюлозы и гидротропный с применением ксилолсульфоната натрия. При последнем способе повторно используются щелока, отделенные от содержащегося в нем лигнина. Особо отмечен процесс получения так называемой хим. древесной массы. Е. Гурвич

56071. Получение химической древесной массы на полузаводской установке. Малышкин К. Н., Коротков В. С., Бум. пром-сть, 1957, № 3, 13—17

Расход электроэнергии на дефибрирование пропаренной и химически обработанной древесины лиственных пород снижается более чем в 2 раза, хвойных — на 10—15% по сравнению с расходом при получении белой древесной массы. Механич. показатели хим. древесной массы, в особенности из лиственных пород, выше, чем обычной, и с увеличением степени помола приближаются к показателям целлюлозы. А. Х.

56072. Проблемы химии древесной полуцеллюлозы. Гирц (Träkemiska aspekter på halvkemisk massa. Giertz Hans Wilhelm), Norsk skogind., 1956, 10, № 11, 389—394 (шведск.; рез. англ.)

Обзор свойств нейтр. сульфитной полуцеллюлозы и полуцеллюлозы сульфатного произ-ва. М. Ч.

56073. Развитие производства полуцеллюлозы. Танк-Нильсен (Produksjonsutviklingen av halvkjemisk masse. Tank-Nielsen Tor), Norsk skogind., 1956, 10, № 8, 268—276 (норв.; рез. англ.)

Обзор произ-ва в США и в Западной Европе, с учетом соответствующих перспектив Норвегии. М. Н.

56074. О методах отбелки целлюлозы. Морваи (Cellulózfehérítési eljárásokról. Morvay Sándor), Papír- és nyomdatechn., 1956, 8, № 9, 254—256 (венг.)

56075. Влияние времени заготовки и продолжительности хранения древесины на белизну древесной массы. Уитман (The effect of pulpwood aging on groundwood brightness. Whitman Frank A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 12, 152—155 (англ.)

Для исследования брали древесину спруса и бальзамич. ели, заготовленную в разные периоды года и хранили перед дефибрированием 3—12 месяцев. Отбелку древесной массы производили перекисью натрия и гидросульфитом цинка в кол-ве 0,5 и 1,0% от веса волокна. Установлено, что: 1) время рубки древесины не оказывает существенного влияния на белизну древесной массы; 2) заметная разница в белизне древесной массы обеих исследуемых пород древесины отсутствует; 3) окорка древесины перед хранением снижает скорость созревания древесины и потому повышает несколько белизну древесной массы; 4) белизна древесной массы снижается по закону прямой линии при хранении древесины. При 12-месячном хранении древесины белизна снижается на три пункта; 5) гидросульфит цинка при дозировке 1%, отбеливает лучше Na_2O_2, тогда как при меньших дозировках эти в-ва дают примерно одинаковые результаты; 6) древесная масса, получаемая из древесины свежей заготовки или при малом сроке ее хранения, отбеливается легче и требует меньшей затраты белящих средств. С. Иванов

56076. Отбелка древесной массы с помощью перекиси. Бейер (Peroxide bleaching of groundwood. Bayer H. J.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 12, 167—170 (англ.)

Приведена схема отбелки древесной массы на з-де в Бэкспорте (США). Описаны приготовление белильного раствора и процесс отбелки. Указаны преимущества способа (повышенная белизна и мягкость, улучшенное формование листа, удаление загрязнений и меньшая потеря белизны в сушилке) и недостатки. Ю. Вендельштейн

56077. Многоступенчатая отбелка древесной массы. Ричардсон (Multistage bleaching of groundwood. Richardson C. A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 12, 161—162; Tappi, 1956, 39, № 6, A189—A190 (англ.)

Приведены результаты лабор. опытов по отбелке гидросульфитами натрия и цинка для одноступенчатой отбелки древесной массы. Эти хим. реагенты используют для 1-й ступени отбелки перед отбелкой ее во 2-й ступени перекисями. При 3-ступенчатой отбелке древесной массы их используют в 1-й и 3-й ступенях (2-я ступень — отбелка перекисями). Дан расчет стоимости отбелки на 1 *т* продукции. Установлено, что гидросульфит натрия дает несколько лучшие результаты, нежели гидросульфит цинка, а многоступенчатая отбелка — лучшие результаты нежели одноступенчатая. Приведены режимы отбелки древесной массы для получения 74—76 белизны. С. Иванов

56078. Перекисная отбелка целлюлозы южной части Соединенных Штатов. Мак Юэн, Мас-Гуган (Peroxide bleaching of southern pulps. McEwen R. L., MacGugani C.), Paper Ind., 1955, 36, № 10, 996—1007; Southern Pulp and Paper Manufactured, 1955, 18, № 1, 44, 48, 76 (англ.)

56079. Производство и применение двуокиси хлора на предприятиях фирмы «Riegel Carolina». Дейли (Manufacture and use of chlorine dioxide at Riegel Carolina. Dailey I. D.), Canad. Pulp and Paper Ind., 1955, 8, № 2, 18—19, 80; Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1955, 18, № 1, 50, 68—70 (англ.).

Приведены схемы и описание установки для получения ClO_2 до и после ее реконструкции. Отбелка целлюлозы ClO_2 обеспечивает чистоту, высокую степень белизны целлюлозы без потери ее прочности. Отбелка производится в шесть ступеней. Обработка целлюлозы ClO_2 осуществляется в последней ступени. М. Б.

56080. Исследование целлюлозы с помощью рентгеновских лучей. Краткий, Зембах (Röntgen-

kleinwinkelmessungen an cellulose. Kratky O., Sembach H.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 603—606 (нем.; рез. англ., франц.)

С помощью рентгенографич. метода исследовали хлопковую целлюлозу и гидратцеллюлозу. Показано, что мицеллы природной целлюлозы имеют лентообразную форму, шириной 93 А с соотношением ширины к длине ~1 : 3. Мицеллы равной величины обнаружены также в гидратцеллюлозе (в пределах ошибки измерений). Из этого можно сделать вывод, что при получении вискозного р-ра сохраняются природные мицеллы. М. Белецкая

56081. **К вопросу о существовании слабых связей в макромолекуле целлюлозы.** Меллер (The question of the existence of weak links in the cellulose molecule. Meller A.), Holzforschung, 1955, **9**, № 5, 149—153 (англ.; рез. нем.)

Критические замечания по теории Паску о наличии в макромолекуле целлюлозы слабых связей и методам доказательства этих связей. Рассмотрены доказательства существования слабых связей в молекуле целлюлозы (т. е. связей, легко разрушаемых щелочами и к-тами), выдвинутых Шульцем и Хуземаном и показана их недостаточность. М. Белецкая

56082. **Фракционирование целлюлозы методом с H_2SO_4. Сообщение I. Симионеску, Калистру** (Fracţionarea celulozei prin metoda cu H_2SO_4. Nota I. Simionescu Cr., Calistru E.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Fil. Iasi, 1955, **6**, № 3-4, 207—230 (рум.; рез. русск., франц.)

Описание метода фракционирования целлюлозы (I), включающего: предварительную обработку I 50%-ным водн. р-ром H_2SO_4 на холоду, растворение I в 60—63%-ной H_2SO_4, охлаждение р-ра до —20° и осаждение I разбавлением р-ра водой до конц-ии 15—40%. Авторы указывают на преимущества работы с H_2SO_4 по сравнению с H_3PO_4. Однако результаты, получаемые по описываемому методу, являются только относительными. М. Нагорский

56083. **Кинетика образования щелочной целлюлозы. Серков А. Т., Могилевский Е. М., Пакшвер А. Б.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 309—311

Проникновение NaOH в целлюлозу (Ц) осуществляется на 80—90% быстро — путем конвективной диффузии, и на 10—20% медленно — путем молекулярной диффузии, поэтому хим. связывание NaOH Ц, набухание, выделение тепла, укорачивание волокна протекают в две стадии. В 1-й стадии (15—60 сек.) процесс завершается на 80—90% от значения, достигаемого в равновесном состоянии через 60—120 мин. Косвенный метод определения хим. связанного NaOH Ц непригоден для кинетич. исследований. Шел. Ц, полученная под действием расчетного кол-ва NaOH, отлична от щел. Ц, полученной под действием избытка р-ра NaOH. А. Хованская

56084. **Длина цепей и кривая распределения природной еловой целлюлозы. Таймелл** (Chain length and chain-length distribution of native white spruce cellulose. Timell T. E.), Pulp and Paper Mag Kanada, 1955, **56**, № 7, 104—114 (англ.)

Опилки белой ели (Picea glauca) 35-летнего возраста экстрагировали смесью спирт-бензол 1 : 2, промывали водой, сушили, получая продукт с влажностью 5%, содержанием холоцеллюлозы 75,4%, α-целлюлозы 50,2%, лигнина 27,1% и пентозанов 10,6%, который нитровали смесью HNO_3, H_3PO_4 и P_2O_5 в отношении 64 : 26 : 10 при 17° в течение 22,5 час., фильтровали, промывали 50%-ной CH_3COOH, ледяной водой, насыщ. р-ром $NaHCO_3$, водой, разб. CH_3COOH, водой, безводн. CH_3OH, растворяли в ацетоне (I), отделяли нерастворимый остаток, из р-ра выделяли нитроцеллюлозу с содержанием 13,63% N и степенью полимеризации (СП) по вязкости в I и этилацетате 3920 и 4000. Часть продукта денитровали и продукт, содержавший 0,19% N, гидролизовали 72%-ной H_2SO_4 и анализировали хроматографией на бумаге, обнаружив при этом глюкозу, маннозу, ксилозу и уроновые к-ты. Фракционирование проводили растворением нитроцеллюлозы в 92%-ном водн. I и осаждением фракций путем постепенного удаления I продуванием воздуха при 25°. Среднее содержание N в фракциях колебалось от 13,4 до 13,65%. В 2 различных опытах выделено 18,24 и 49 фракций. СП фракций составляла от 1000 до 5500. Кривая распределения по мол. весу содержит 2 пика — при СП 1400 и 3100. В материале содержится ~20% целлюлозы с более низкой СП. Ю. Вендельштейн

56085. **Изменение волокнистой структуры древесной массы во время холодной обработки раствором NaOH (с целью удаления примесей и последующей сушки). Юруги** (木材パルプのアルカリ精製及び乾燥による内部構造の變化. 萬木正), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 11, 730—740 (японск.)

Изучалось изменение структуры волокна целлюлозных материалов, происходящее во время холодной экстракции этих материалов р-рами NaOH различной конц. и во время последующей сушки в различных условиях. Найдено, что в результате обработки целлюлозных материалов р-рами NaOH выше определенной конц-ии доля аморфных областей в структуре волокна увеличивается. Эта предельная конц-ия при 20° для хлопковой целлюлозы составляет 10—12%, для древесной — 8—10%. При сушке волокна в атмосфере с относительной влажностью <80% увеличение доли аморфных областей волокна приводит к ороговению и потере реакционной способности, которая полностью восстанавливается при смачивании водой. А. Волохина

56086. **Поглощение красителей древесной целлюлозой. III. Влияние условий производства целлюлозы на удельное поглощение красителя. Тод, Чейс, Махмудар, Мак-Киннон. IV. Влияние высушивания целлюлозы на удельное поглощение красителя. Тод, Чейс, Ху Е** (Dye adsorption on wood pulp. III. Effect of pulp processing on specific adsorption. Thode E. F., Chase A. J., Majmudar S. S., Mac Kinnon D. R. IV. Note on effect of drying of pulp on specific dye adsorption. Thode Edward F., Chase Andrew J., Hy Yee), Tappi, 1953, **36**, 498—504; 1955, **38**, № 2, 88—89 (англ.)

Часть III. Изучено поглощение из разб. р-ров прямого красителя бензопрочного алого 4BSA (C. I. 327) белеными сульфитной и щел. целлюлозами (Ц). Физ.-мех. свойства Ц различной степени помола прямо пропорциональны логарифму удельного поглощения красителя (ПК). Однако величина ПК не является единственным критерием физ.-мех. свойств Ц различной варки или из разных пород древесины. ПК изменяется параллельно изменению физ.-мех. свойств сульфитной Ц при нормальном протекании процесса отбелки

Часть IV. Постепенное уменьшение удельной поверхности сульфитной Ц в процессе высушивания и связанного с ним «необратимого ороговения» приводит к ослаблению связи между волокнами; ПК и прочность неразмолотой Ц понижаются. Сообщение II см. Tappi, 1952, **35**, 379—384. Э. Тукачинская

56087. **Сравнение реакционной способности различных гидроксильных групп при этилировании целлюлозы в водном растворе органического основания. Ногути, Какураи** (不揮發塩基を用いての纖維素のエチル化反應の水酸基選擇性. 野口達彌, 加倉井敏夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 771—773 (японск.)

Исследовали сравнительную реакционную способность OH-групп целлюлозы у C_2, C_3 и C_6 при этилировании C_2H_5Br в водн. р-ре $(CH_3)_3C_6H_5CH_2NOH$. В начальной стадии р-ции наиболее реакционноспособной является OH-группа при C_6, за ней следует OH-группа при C_2. В последующей стадии р-ции этилирование протекает за счет OH-группы при C_2. Различия в реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы обсуждаются с точки зрения гетерог. структуры целлюлозы.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9921d. Katsuya Jnouye

56088. Изменение кристаллической части целлюлозы в вискозном р-ре при созревании. Курияма, Михара, Фуками, Эномэ (ビスコースの熟成中における纖維素結晶領域の變化. 栗山捨三，三原啓介，深見清，鰻目昌三），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 108—109 (японск.)

Изучены изменения вязкости (метод падающего шарика), значений γ и доли кристаллич. части (КЧ) целлюлозы для трех видов вискозы, созревавших при 20° в течение 6 дней. КЧ непрерывно убывала в процессе созревания. Значение вязкости достигало минимума через 1—2 дня. Э. Тукачинская

56089. Количественное превращение ксантогена целлюлозы в метилцеллюлозу. Курияма, Михара, Уэда, Ямада (纖維素ザンテートのメチル纖維素への定量的變換. 栗山捨三，三原啓介，植田猛士，山田昭二），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 110—112 (японск.)

56090. Исследование простых эфиров целлюлозы. IV. Соотношение между электропроводностью и степенью замещения водных растворов карбоксиметилцеллюлозы. Хоровиц, Стаменкович, Драгович (Прилог познаваньу етара целулозе. IV. Зависност електричне проводальивости водених раствора карбоксиметилцелулозе од степена супституције. Хоровиц Александар, Стаменковић Радмила, Драговић Весна). Гласник хем. друштва, 1955, 20, № 2, 95—109 (сербохорв.; рез. англ.)

Измерение электропроводности р-ров карбоксиметилцеллюлозы (I) с конц-ией от $M/25$ до $M/1000$ и степенью замещения (СЗ) от 0,12 до 0,69 показывает, что наряду со слабым максимумом наблюдается непрерывное уменьшение электропроводности с увеличением СЗ. Высказано предположение, что величина электропроводности зависит от кол-ва свободных не замещ. OH-групп, подтвержденное измерением электропроводности р-ров I с различной СЗ. Р-ры содержали 10, 20, 30 и 40 об.% этанола. Замечено общее уменьшение электропроводности в пределах, указанных выше значений СЗ, что связывается с дегидратирующим действием этанола. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 10029. А. Яшунская

56091. Исследование и определение карбонильных групп в оксицеллюлозах. Применение к гипобромитным типам оксицеллюлоз. Мебек, Горури (Recherche et dosage des groupes carbonyle dans les oxycelluloses. Application aux oxycelluloses type hypobromite. Meybeck J., Ghorouгу M. E l), Bull. Inst. text. France, 1955, № 57, 25—41 (франц.; рез. англ.)

Для колич. определения карбонильных групп в оксицеллюлозах (I) применялись: восстановление CuO, конденсация с гидроксиламином и окисление хлоритами в присутствии H_3PO_4 для превращения истинных CHO-групп в карбоксилы. Сопоставление полученных результатов и чувствительность I к щелочам указывают на наличие альдегидных или кетонных группировок. Исследование целлюлоз, окисленных гипобромитом при различных pH, показало наибольшее различие I, полученных при pH 8 и 13. Полученные при pH 8 I отличаются высокой восстанавливающей способностью, низким содержанием карбоксилов и незначительным понижением степени полимеризации (СП); содержание истинных CHO-групп составляет 40—45% от карбонильных групп, определенных с помощью гидроксиламина. Полученные при pH 13 I — слабые восстановители, содержат повышенное кол-во карбоксилов и показывают значительное снижение СП; содержание истинных CHO-групп ⩽ 4% от общего кол-ва карбонильных групп. Ю. Вендельштейн

56092. Отработанный сульфитный щелок. III. Изменение лигносульфоновой к-ты под влиянием тепла. Кёгоку (亞硫酸パルプ廢液に關する研究. 第 3 報. リグニンスルホン酸の熱による變化について. 京極與壽郎），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 1, 53—56 (японск.)

Лигносульфоновую к-ту (I) и ее Ca-соль выделяли из отработанного сульфитного щелока, полученного в процессе варки целлюлозы из древесины красной сосны по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 44960). I нагревали 18 час. при 100—140° в порошкообразном состоянии или в водн. р-ре. Изучены изменение цвета, растворимость, влияние нейтр-ции, УФ-спектр. При нагревании I легко превращается в темное в-во; из I в твердом состоянии была выделена S в виде SO_2, тогда как при автокаталитич. конденсации без выделения SO_2, она находится в р-ре. Часть II см. Когё кагаку дзасси, 1944, 47, 209—215. Л. Михеева

56093. О каталитическом окислении отработанных сульфитных щелоков. Швабе (Zur katalytischen Oxydation von Sulfitablaugen. Schwabe K.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 1, 223—230 (нем.)

Изучена возможность каталитич. окисления отработанных сульфитных щелоков (ОСЩ) и, особенно 1%-ных промывных вод. Свойство ОСЩ сильно пениться при пропускании через них воздуха использовано для непрерывного пропускания пены через колонку с контактом (окислы тяжелых металлов на грубозернистом носителе) при различных т-рах; поглощение O_2 измерялось газовой бюреткой. При низких pH поглощение O_2 ничтожно мало и становится значительным при pH 9—10; более высокое значение pH практически невозможно вследствие осаждения известью Ca-солей лигносульфоновых к-т. Поглощение O_2 при 90° (т-ра промывных вод в произ-ве) в 4—5 раз быстрее, чем при 20°. Применение CuO в качестве контакта не дало положительных результатов (поглощение O_2 не прекращается через 200 час.) Применение Cu-Fe-Co-контакта, осажденного на носителе из $Ca(OH)_2$ и Na_2SiO_3, способствует поглощению при pH 9,5 и 65° 83,6% O_2, поглощаемого биологич. путем (определено по Винклеру) в течение 24 час. Токсичных продуктов окисления не обнаружено. Ю. Вендельштейн

56094. Исследования физико-химических свойств тиолигнинов и родственных соединений. I. Образование водородной связи тиолигнинов ели и некоторых мономерных гваяциловых производных в смесях диоксан-четыреххлористый углерод. Линдберг (Studies on the physicochemical properties of thiolignins and related compounds. I. Hydrogen bond formation of spruce thiolignins and some monomeric guaiacyl derivatives in dioxane-carbon tetrachloride mixtures. Lindberg J. Johan), Paperi ja Puu, 1955, 37, № 5, 206—208, 222 (англ.)

Тиолигнины были выделены из щелоков сульфатной варки древесины ели при 100° в течение 6 час. В качестве модельных в-в взяты пирокатехин и гваякол. В спектрах поглощения ими ИК-лучей определены по-

лосы в области 3650—3200 *см*$^{-1}$. ИК-спектры и мол. веса, определенные в диоксане криоскопич. способом, указывают, что тиолигнины образуют в диоксане трехмерные агрегаты, состоящие из структурных единиц с мол. в. ~800, соединенных устойчивыми водородными связями. В. Высотская

56095. Талловое масло. IV. Свойства и состав японских талловых масел. М а ц у м о т о, Х и р а и, Т а м у р а (本邦產トール油の性狀. 松本太郎, 平井長一郎, 田村利武), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 291—293 (японск.)

Изучено 11 видов таллового масла, полученного из древесины *Pinus densiflora*. Оно содержит (в %): жирных к-т (I) 32,6—47,1; смоляных к-т (II) 24,0—52,3; неомыляемых в-в (III) 12,0—28,9. I состоят (в %) из: насыщ. к-т 1,1—9,8; олеиновой к-ты 42,1—54,3; линолевой к-ты 36,8—52,5; линоленовой к-ты 0,7—1,9%. В состав III входит 0,7—7,9% летучих терпенов. Часть III см. РЖХим, 1957, 46368. Э. Тукачинская

56096. Свойства и применение фитостеринов, получаемых из таллового масла. З е л и н с к и й (Własności i zastosowanie fitosteroli (fitosteryn) otrzymywanych ze smoleju. Z e i l i n s k i J e r z y), Przegl. papiern., 1956, 12, № 1, 7—11 (польск.)

В состав таллового масла входят (в %): смоляные и жирные к-ты 47,1; нейтр. в-ва 7,6; фенолы 1; нерастворимые в воде в-ва 1,9% и вода 35,4%. Нейтр. в-ва таллового масла содержат фитостерин (эргостерин $C_{28}H_{43}H$ и ситостерин $C_{29}H_{44}OH$). Описаны способы выделения фитостерина из таллового масла, его показатели и области применения. Е. Гурвич

56097. Новые чехословацкие нормативы на методы анализа целлюлозы. Ф е л л е г и (Nové československé normy skúšania buničiny. F e l l e g i J á n), Papír a celulosa, 1956, 11, № 2, 36—37 (словац.)

Описание чехословацких нормативов 1956 г. на методы анализа целлюлозы: отбора проб, содержания загрязнений, зольности, степени провара, содержания α-целлюлозы, β- и γ-целлюлозы, смол, пентозанов, растворимых в спирто-бензоле, впитывающей способности, Cu-числа, набухания в щелочи, вязкости ксантогената целлюлозы. Л. Песин

56098. Улучшенный способ определения выхода целлюлозы в производственном масштабе. Я н ч и, П а т о ч к а (Zlepšovaci návrh na zistovanie výťažkov buničiny v prevádzkovom meradle. J a n č i J., P a t o č k a O.), Papír a celulosa, 1956, 11, № 2, 45—46 (словац.)

Описан улучшенный способ определения выхода целлюлозы при варке древесины в производственных условиях: 700—1000 *г* щепы загружают в мешок из стеклоткани («ангора» 48,5/45, или «Е-ильтра» 30/15), помещаемый в перфорированный баллон или свободно подвешиваемый в варочный котел; выход берется средний из 3 мешков, расположенных в разных местах котла. Полученные результаты практически совпадают с результатами варки в лабор. автоклаве (при выходе целлюлозы 66—73%, максим. расхождение по 6 опытам 0,23%). Мешки, в особенности защищенные баллоном, после двух варок оказались совершенно неповрежденными. Л. Песин

56099. Сравнение результатов определения альфа целлюлозы, вискозной целлюлозы и растворимости в щелочи. Э л л е ф с е н (A comparison between the results from «Alpha cellulose», «Rayon cellulose» and «Alkali Solubility» determinations. E l l e f s e n O.), Norsk skogind., 1955, 9, № 8, 264—268 (англ.; рез. норв.)

Наиболее простой и точный метод определения «вискозной целлюлозы» (см. РЖХим, 1956, 59953) дает среднее расхождение 0,2% с выходом гидратцеллюлозы, полученной вискозным способом. Это расхождение при определении α-целлюлозы по шведскому стандарту ССА-7 и при определении «растворимости в щелочи» по шведскому стандарту ССА-8 равняется соответственно 2,7% и +1.1%. Применение надлежащих конц-ий щелочи дает возможность использовать для анализа и два последних метода. Н. Рудакова

56100. Производство бумаги в Бразилии. В у р ц (Papier-Herstellung in Brasilien. W u r z O t t o), Österr. Papier Ltd, 1955, 61, № 12, 13, 15, 17 (нем.)

Сырьем для бумаги являются лиственные и хвойные древесные породы, а также хлопок и багасса. Целлюлозу производят главным образом по сульфитному способу, сульфатный же процесс не развит. Описаны размалывающие аппараты непрерывного действия, в частности конич. мельницы и мельницы Мордена, наиболее типичные схемы подготовки массы, а также способ подготовки каолиновой суспензии и проклеивающих материалов. Потребление бумаги в Бразилии составляет в настоящее время 6 *кг* на человека в год. С. Иванов

56101. Современные исследования в области производства бумаги. Н у р д м а н (Forskning på pappersområdet i vara dagar. N o r d m a n L a r s), Papperi ja puu, 1956, 38, № 9, 401, 403—408 (шведск., рез. англ., финск.)

56102. Новые взгляды на образование и структуру бумаги. Ч е н т о л а, Б о р р у с о (Nuove vedute sulla formazione e la struttura della carta. C e n t o l a G e r m a n o, B o r r u s o D o m e n i c o), Ind. carta, 1955, 9, № 8-9, 95—107 (итал.; рез. франц., англ.)

В структуре пленки из р-ров регенерированной целлюлозы и бумагой (Б) из целлюлозных волокон имеется некоторая аналогия. В обоих случаях наблюдается некоторая «избирательная ориентация» материала. В соответствии с рентгенографич. анализом ламеллярные элементарные образования располагаются в той или иной степени параллельно поверхности, на которой формуется пленка или Б. Степень избирательной ориентации (СИО) выражается следующей ф-лой: СИО=$(R_r - R_t / R_t)\cdot 100$; $R_r = J_r^{(101)} / J_r^{(002)}$; $R_t = J_t^{(101)} / J_r^{(002)}$, где в свою очередь J_t и J_r представляют интенсивности диффракционной радиации, проходящей (t) и отраженной (r) для индексов 101 и 002. СИО выражена в величинах от 0 до 100. Для целлофана СИО составляет 98, а для медно-аммиачной пленки 71. Для пергамина из соломенной целлюлозы СИО близка к 80. Для Б избирательная ориентация зависит не только от степени, но и от способа размола и от сорта волокнистого материала. Объяснить описываемые явления для Б можно, приняв, что целлюлозное волокно расщепляется на ленточные фибриллы или на пучки тончайших пленок (ламелл). М. Нагорский

56103. Об улучшении качества бумаги. К о ц е н ц к и й (W sprawie poprawienia jakości papieru. K o c i ę c k i J a n), Przegl. papiern., 1956, 12, № 2, 44, 53—54 (польск.)

Приведен ряд примеров, характеризующих неудовлетворительное качество выпускаемых бумаг (печатных, упаковочных, чертежных, кальки и также картона), а именно несоответствие веса *м*^{2} бумаги, установленному нормой, недостаточные размол (наличие грубых неразработанных пучков макулатуры и т. п.), проклейка и сушка. Отмечается необходимость принятия технологич. режимов, обеспечивающих качество бумаги. Е. Гурвич

56104. Белизна бумаги. У о к е р (New whiteness of paper. W a l k e r E. G.), Paper Mill News, 1956, 79, № 51, 26, 28 (англ.)

Белизну бумаги (Б) повышают не только изменением

процесса отбелки волокна или применением более белых минер. пигментов, но и введением в небольшом кол-ве оптически отбеливающих в-в. Их добавляют в бумажную массу перед бумажной машиной или наносят на поверхность Б на клеильном прессе, каландре или задают в покровную краску при меловании. Белизна Б при применении оптически отбеливающих в-в может оцениваться лишь визуально. Применение наиболее эффективно для беленых волокнистых материалов и менее целесообразно для небеленых волокнистых материалов и, в особенности, древесной массы. Светопрочность Б, содержащей оптически отбеливающие в-ва меньше, чем при обычных красителях. С. Иванов

56105. Влияние давления на слипаемость бумаг, покрытых парафином. Мойер, Дейвис (Effect of pressure on blocking of wax coatings. Moyer H. C., Davis R. R.), Tappi, 1955, **38**, № 8, 473—475 (англ.)

Давление и т-ра влияют на слипаемость бумаг, покрытых парафином. Для измерения влияния давления и т-ры на слипаемость бумаг, покрытых различными парафиновыми составами, применен усовершенствованный аппарат. Т-ра слипаемости бумаг с парафиновыми покрытиями значительно снижается, если их подвергают достаточно высокому давлению (~ 7 *ати*). Е. Гурвич

56106. Применение алюмината Na в производстве бумаги. II. Влияние добавок сульфата Al и алюмината Na на удержание бумагой веществ при постоянном содержании введенного Al_2O_3. Плёц, Шёйринг (Die Anwendung von Natriumaluminat bei der Papierherstellung. II. Die Beeinflussung der Retention durch Aluminiumsulfat- und Aluminatzusätze unter Konstanthaltung der eingesetzten Al_2O_3-Menge. Ploetz Theodor, Scheuring Ludwig), Das Papier, 1956, **10**, № 9-10, 183—189 (нем.; рез. англ., франц.)

Удержание (У) листом различных в-в значительно повышается при добавлении алюмината натрия (I) к смесям, содержащим сульфат-Al (II); повышение величин У вызывается добавлением к II щелочи, но в меньшей степени, чем добавление I; замеченный эффект в сильной степени зависит от соотношения II и I и от общего содержания Al_2O_3. Выяснено, что в суспензии волокна, содержащей постоянное кол-во ионов Al (вычисленных в виде Al_2O_3), эффект У при формовании листа тем более зависит от pH, чем выше содержание Al_2O_3, причем утяжеленные и неутяжеленные суспензии отличаются друг от друга в этом отношении лишь количественно; в этой зависимости играет роль и природа наполнителя. В сильнощел. среде кривые депрессии и У неоднородны. При одинаковых конечных кол-вах Al_2O_3 и при заданных pH (особенно при средних значениях pH) отмечены более высокие значения У при добавлении чистого II или чистого I и установлении заданного pH с помощью NaOH или H_2SO_4, чем при установлении заданного pH путем подбора нужной для этого смеси I и II. В обоих первых случаях систему сильнее заряжают ионами Na и SO_4. Часть I РЖХим, 1957, 17425. Ю. Вендельштейн

56107. О жиронепроницаемых покрытиях из эмульсии поливинилацетата Аргана (On machine greaseproof coatings with polyvinyl acetate emulsion. Argana C. P.), Paper Mill News, 1956, **79**, № 51, 30, 32 (англ.)

Жиронепроницаемое покрытие эмульсией поливинилацетата наносят непосредственно на бумагоделательной машине. В процессе каландрирования бумаги она обволакивает минер. пигменты, заполняет поры бумаги и придает ей соответствующую гладкость. Оптимальное соотношение поливинилацетата и пластификатора 6,6 : 1—4 : 1, в зависимости от желаемой гладкости покрытия. Кол-во наносимого покрытия 9,8—14,6/1 $м^2$ в каждой из 2 ступеней. Описан технологич. процесс нанесения покрытия. А. Сафьян

56108. Потери макулатуры в процессе ее очистки. Форсайт (Shrinkage of waste paper during deinking. Forsythe J. J.), Tappi, 1956, **39**, № 10, 719—722 (англ.)

Величина потерь при переработке макулатуры, определяется составом бумаги и потерями при механич. и хим. ее обработке. Приведены эксперим. данные, характеризующие выход волокнистой массы в зависимости от содержания в макулатуре наполнителей, печатной краски, покровных материалов, характера волокнистого материала и наличия в бумаге материалов неволокнистого происхождения. Так, при повышении зольности макулатуры с 2 до 30%, выход волокнистого продукта понижается с 90 до 50%. Значительные потери происходят из-за наличия мелких волокон, гумированных и покровных материалов. В последнем случае потери могут достигать 35%. Потери при механич. обработке макулатуры, сортировании и промывке меньше всего при очистке на центриклинерах, а больше — при очистке на сортировках, где они достигают 2,5%. При хим. обработке (при удалении печатной краски) наибольшие потери—при отбелке, в особенности, при наличии в композиции волокон древесной массы. С. Иванов

56109. Переработка полупродуктов из лиственных пород. Скалицкий (Zpracování listnatých pololátek. Skalický Čestmír), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 7, 132—133 (чешск.)

Рассмотрена возможность замены части хвойной целлюлозы в бумаге лиственной (тополевой). Произ-во бумаги, напр. оберточной, переплетной, картона, возможно и целиком из тополевой массы при условии изменения обычной технологии и применяемой аппаратуры (применение конич. мельницы, уменьшение натяжения бумажного полотна и др.). Начало см. РЖХим, 1956, 37795. З. Бобырь

56110. Снижение содержания целлюлозы в композиции газетной бумаги. Кошелев А. В., Бум. пром-сть, 1957, № 3, 17—18

56111. Современная бумага для печати и иллюстраций. Коценцкий (Nowoczesne papiery drukowe i ilustracyjne. Kocięcki Jan), Poligrafika, 1956, № 1, 16—17 (польск.)

В качестве наилучшей бумаги для массовой печати с иллюстрациями автор рекомендует мелованые бумаги. Нанесение поверхностного слоя рекомендуется непосредственно на бумагоделательной машине по способу Massey'а. Приведены описания существующих установок. Е. Гурвич

56112. Усовершенствование водного хозяйства в производстве папиросной бумаги. Галляс (Usprawnienie gospodarki wodnej działu produkcji bibułek papierosowych. Gallas Wojciech), Przegl. papiern., 1956, **12**, № 4, 100—106, 115 (польск.; рез. русск, англ.)

Предложен комплекс мероприятий по усовершенствованию водн. х-ва и улучшению работы ловушки, позволяющих снизить содержание взвешенных волокон в очищ. воде с 100 *мг/л* до 16—20 *мг/л*. Л. Песин

56113. Диэлектрические свойства бумаги для конденсаторов. Мартен (Propriétés diélectriques des papiers pour condensateurs. Martin G.), Electricité, 1955, **39**, № 215, 59—65 (франц.)

Диэлектрич. прочность бумаги (Б) зависит от влажности и чистоты целлюлозного материала, уд. веса Б. Приведены графики зависимости диэлектрич. прочности от уд. веса и пробивного напряжения от кол-ва слоев Б. Проводящие точки на Б могут обусловли-

ваться наличием в ней частиц кусочков металла, проводящих электричество. Время выдерживания Б под напряжением не оказывает влияния на диэлектрич. потери. М. Нагорский

56114. **Применение микрокристаллических парафинов. Клэри** (Use and handling of microcrystalline waxes. Clary Bruce H.), Paper, Film and Foil Converter, 1955, 29, № 10, 19—21 (англ.)

Смесь микрокристаллич. парафина с полиизобутиленом, бутилкаучуком или полиэтиленом (<10%) применяют для покрытия бумаги и других упаковочных материалов. Н. Маньковская

56115. **О производстве картонов с машинным покрытием. Джонсон** (Problems in the production of machine coated paperboard. Johnson Melvin), Tappi, 1955, № 8, 153A — 155A (англ.)

Описана схема установки «Champion» для нанесения покровного слоя на бумажное полотно влажности 45%, непосредственно на бумагоделательной машине, после сглаживающих прессов. Е. Гурвич

56116. **О свойствах тарного картона из сульфатной целлюлозы смешанных пород древесины. Шапиро А. Д.** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 70—82

Сульфатная целлюлоза из неокоренной хвойнолиственной древесины (ХЛД) размалывается значительно быстрее хвойной целлюлозы (ХЦ) при одинаковой жесткости и степени помола и одинаково обезвоживается; механич. свойства картона из ХЛД не ниже, а иногда и выше таковых картона из ХЦ, причем у картона из ХЛД почти полностью исключается коробление. Гофрированная тара из образцов картона весом 300 и 150 *г/м*² прочнее стандартной.

Ю. Вендельштейн

56117. **О сукнах для бумажных машин. Мерц** (Über Filztuche. Merz Otto), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, 6, № 1, 34—36 (нем.)

56118. **Снятие температурных диаграмм для сушильной части бумажных машин. Эндреньи** (Höfőkgörbék beállítása a papírgépek szárítórészén. Endrényi Sándor), Papír- és nyomdatechn., 1955, 7, № 11, 350—355 (венг.; рез. русск., нем.)

56119. **Прибор для измерения поверхности контура или открытия выпускной щели напорного ящика и его применение в связи с изучением распределения веса бумаги. Каффи** (A device to mesure surface profiles or slice opening and its application to basis weight problems. Cuffey William H.), Tappi, 1955, 38, № 7, A148 — A151 (англ.)

Флатометр состоит из двух основных частей: из жесткой поперечной балки и чувствительного электрич. элемента, который перемещается вдоль выпускной губы с помощью каретки и проволоки по раме и дает соответствующие импульсы о профиле измеряемой поверхности. Приведен схематич. чертеж прибора. Основной деталью чувствительного элемента является линейный дифференциальный преобразователь Шаевича, схема и описание которого приведены. С помощью флатометра можно производить определение профиля выпускной щели напорного ящика, замерять открытия выпускной щели, профиль рулона бумаги и определять качество поверхности сетки бумагоделательной машины.

С. Иванов

56120. **Определение ртути в оборотных водах бумажных фабрик. Карльсон, Альдерин** (Determination of mercury in paper mill white — water. Carlson Ove T., Alderin Barbro), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 7, 271—273 (англ.; рез. шведск, нем.); Indian Pulp and Paper, 1957, 11, № 7, 325—327 (англ.)

Описаны метод и аппаратура для определения ртути, даваемой в водн. систему в виде фенильных соединений. С помощью описываемого метода из 16,1 и 32,3 *мг* ртути, прибавленной в виде фенилмеркурацетата к 100 *мл* испытуемой воды, было определено аналитически соответственно 15,9±0,1 и 32,3±0,2 *мг*. М. Нагорский

56121 Д. **Получение сульфатной целлюлозы из древесины даурской лиственницы с использованием ее камеди (арабогалактана). Федорищева И. П.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. лесотехн. акад., Л., 1957

56122 П. **Средство для защиты древесины от воспламенения. Хензель, Хензель, Герт** (Flammschutzmittel, insbesondere für Holz. Hensel Rudolf, Hensel Hans-Rudolf, Gerth Wilhelm) [Rudolf Hensel Lack- und Farbenfabrik]. Пат. ФРГ 947202, 9.08.56

Для защиты от воспламенения не пропитанных предварительно материалов, особенно древесины, патентуется не содержащее растворимого стекла средство, состоящее из порошкообразного SiC в смеси с асбестом и (или) графитом и обычными лаками или малярными красками, причем асбест вносят в кол-ве 10—25 вес.%, а графит 20—45% от взятого SiC. Замешивают (в вес. ч.) 125 SiC, 20 асбеста, 40 графита, 20 цинковых белил, 10 титановых белил, 30 мела, 150 воды и 220 связывающего в-ва, причем частицы SiC сохраняются в состоянии суспензии. Состав является одновременно защитным средством и краской, что экономит операцию крашения. Защитные составные части не ухудшают кроющей способности и высыхания краски, которая не отслаивается, будучи нанесена на дерево. При попытке зажечь дерево, смазанное указанным составом, паяльной горелкой, наблюдается только обугливание. Ю. Вендельшейн

56123 П. **Сульфитная целлюлоза и полуцеллюлоза и способ их получения. Эфтринг** (Sätt att framställa sulfitcellulosa och halvkemisk massa samt därvid framställd produkt. Eftring K. E.) [Stora Kopparbergs Bergslags AB]. Шведск. пат. 153137, 17.01.56

Целлюлозный материал, содержащий гемицеллюлозу и лигнин сначала обрабатывают при повышенной т-ре р-ром, содержащим сульфит и (или) бисульфит и SO_2; полученный таким способом продукт промывают и затем гидролизуют. Способ характеризуется тем, что т-ра сульфитной варки регулируется в зависимости от содержания свободного SO_2 так, чтобы не происходила в значительной степени конденсация лигнина; варка ведется до тех пор, пока, после полной промывки образца водой и нагревания до т-ры ≤135° с 1%-ным р-ром SO_2 в течение 0,75 часа, не получится продукт, полностью распадающийся на отдельные волокна, т. е. пока лигнин не потеряет способности конденсироваться в кислой среде в отсутствие бисульфита. Гидролиз осуществляется за счет тепловой обработки в кислой среде материала, пропитанного водой. Гидролиз может производиться SO_2 или другой к-той. Исходный материал до или после сульфитной варки может быть обработан основанием, напр. NH_3. Промывка может производиться при повышенной т-ре. Целесообразно часть сульфитного щелока в процессе варки удалять и использовать его вместе с промывными водами при следующей варке. Описываемый способ может быть полностью или частично непрерывным. Процесс можно модифицировать так, что будет удаляться не меньше половины исходного лигнина, это достигается применением свободного SO_2. Если процесс ведется при т-рах >110°, то получается целлюлоза с высоким содержанием α-целлюлозы. Если процесс вести при низких т-рах (<110°) и без существенного удаления лигнина, то получается целлюлоза с большим выходом и с высоким содержанием лигнина и гемицеллюлоз.

Для получения полухим. массы описываемые процессы ведутся короткое время, после чего материал подвергается дефибрированию. Пример: 200 г еловой щепы (считая на абс. сухой вес) в течение 22 час. обрабатывали при 110° варочным р-ром, содержащим 4,8% общего SO_2 и 2,04% N_2O. После сульфонирования спускали ~70% исходного р-ра, в котором содержалось 38% SO_2 и 1,67% Na_2O. Массу промывали 0,6%-ным р-ром SO_2 до тех пор, пока промывная жидкость не содержала сухого остатка. Затем массу промывали водой, после чего производился гидролиз при нагревании до 100°. После 4 или 26 час. нагрева получалась легко дефибрируемая масса с выходом 73% или очень легко дефибрируемая масса с выходом 67%, соответственно. В другом примере щепу предварительно эвакуировали; варочная к-та содержала 1,00% CaO и 0,50% свободного SO_2. Варка проводилась 2 час. при 100°, затем 8 час. при 110° и, наконец, 8 час. при 123°. М. Нагорский

56124 П. Способ производства сульфатной и сульфитной целлюлозы или сходного с ними волокнистого материала с высоким выходом. Шультен (Sätt att tillverka sulfat- och sulfitcellulosa eller därmed jämförbara fibermaterial med högt utbyte. Schultén K. af). Шведск. пат. 151810, 4.10.55

Исходный материал — древесину, или другой волокнистый материал варят до такой стадии разложения, при которой большая часть целлюлозы остается не сепарированной; полученную массу после промывки, предварительного сепарирования и отделения сучков подвергают сначала сепарирующему размолу в соответствующих обычных аппаратах, в которых градус размола массы значительно не повышается; после этого материал при т-рах $< 100°$ обрабатывают щел. и (или) щел. окислительными р-рами, и, наконец, вновь размалывают как указано выше. М. Нагорский

56125 П. Процесс отделения волокон от коры, древесины и других растительных волокнистых материалов. Тернбулл (Process of the separation of the fibres from the bark, wood and other tissues of fibrous plants. Turnbull R H.). Англ. пат. 721878, 12.01.55

Волокна отделяют от стеблей джута, кенафа, рами, льна, сизали, манильской пеньки, конопли и других растений путем первоначального дробления (лучше использовать гладкий или рифленый ролл), а затем обрабатывают при 30—60° р-ром, содержащим значительное кол-во цитазы или цитоз, так, чтобы не менее, чем в четыре дня разложить пектиновые в-ва и полностью освободить волокна. Стебли после жидкостной обработки дополнительно измельчают. Напр., джутовые стебли измельчали (при измельчении или перед ним добавляется небольшое кол-во воды). После измельчения стебли спрыскивали соком (т-ра ~30—60°), выделенным в процессе измельчения (может использоваться настой из этих растений). После доизмельчения стебли складывали при т-ре 30—60° на один или более дней, до тех пор пока в-ва, связывающие волокна, разрушались. Стебли затем высушивали, измельчали снова, полученные волокна очищали щетками. Джутовые корни, отсеченные в процессе измельчения, промывали в течение 5 час. или более при 30—60°, затем погружали в моечный р-р на 24—48 час. при 40—50°, промывали, частично подсушивали, измельчали и окончательно высушивали. Используемые в процессе обработки цитазы являются пектазами, пектиназами и протопектиназами; другие цитазы могут получаться из диастаз, определенных фруктов и растений (томат, картофель, различные виды грибов и бактерий, такие как *Granulobacter pectinovorum*). Для ускорения процесса могут использоваться различные виды плесени: *Aspergillus oryzae, Penicillium glaucum, Penicillium italicum, Pythium ultimum* и некоторые виды бактерий: *Bacillus asterosporous, macerans, flesineus polymyxa, Granulo bacter pectinovorum*. Могут добавляться различные питательные в-ва, такие как аммониевые соли $(NH_4)_2HPO_4$), углеводы (напр., продукт инверсии сахара). pH среды жидкости 6 и 7. Установлено, что таким образом могут быть получены пектин, пектиновая к-та и их соединения и целлюлозная масса, используемая в произ-ве бумаги, бумажного картона, волокнистого картона и спирта. Л. Михеева

56126 П. Способ получения целлюлозы, пригодной для дальнейшей химической переработки, посредством варки с некаустифицированными щелочами. Вольтер (Verfahren zur Herstellung eines für die chemische Weiterverarbeitung geeigneten Zellstoffes durch Aufschluß mit nicht kaustifizierten Laugen. Wolter August) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 938229, 26.01.56

Целлюлоза, получаемая обработкой целлюлозусодержащего сырья р-рами соды, отличается низким содержанием α-целлюлозы и высоким содержанием гумми-веществ, что делает ее непригодной для использования в пром-сти искусств. волокна. По патентуемому способу целлюлозусодержащее сырье (древесину, солому, картофельную шелуху и др. с большим содержанием пентозанов) предварительно обрабатывают разб. минер. к-тами (разб. H_2SO_4 конц. $\leqslant 1\%$, водн. р-р SO_2, HCl), а затем варят с некаустифицированными щелочами (р-рами соды, возможно с добавкой Na_2S) или некаустифицированными щелоками сульфатцеллюлозного произ-ва. Выделяющуюся в процессе варки CO_2, а также H_2S удаляют по способу, описанному в герм. пат. 651732. Таким путем можно получить целлюлозу с содержанием 95—96% α-целлюлозы и 0,9—2% гумми-веществ, пригодную для дальнейшей переработки. В. Высотская

56127 П. Гемицеллюлоза, как компонент состава для покрытия бумаги. Смарт (Hemicellulose as a component of paper-coating compositions. Smart William F.) [National Starch Products Inc.]. Канад. пат. 509509, 25.01.55

Состав для покрытия бумаги содержит смесь водн. суспензии пигмента, водн. дисперсии гемицеллюлозы и связующего, напр. крахмала. Е. Зиллер

56128 П. Рафинирование бумажной массы. Аллиб (Refining paper pulp. Allibe Aime Louis Henri) [The Black-Clawson Co.]. Пат. США 2741954, 17.04.56

Предлагается аппарат для рафинирования бумажной массы, состоящий из конич. камеры, в которую вмонтирован перфорированный статор. Внутри статора вращается ротор с перфорированными лопастями спиральной формы. Бумажная масса вводится с одного конца камеры аппарата и выходит с другого ее конца. Присадка размалывающих элементов аппарата производится путем осевого перемещения ротора. Бумажная масса может обрабатываться избирательно, проходя через отверстия в теле ротора и статора или только через отверстия статора. В соответствии с этим выпуск массы из аппарата производят через два отдельных трубопровода. Оба они соединены рециркуляционным каналом с вводным патрубком для подачи массы в аппарат и, в зависимости от желания, размолотую массу, прошедшую аппарат можно направлять далее на бумагоделательную машину или обратно на этот же аппарат. Предлагаемая конструкция особенно пригодна для размола длинноволокнистой и жирной массы, напр. в произ-ве крафт-бумаг. Приведены описание и рисунки 8 различных вариантов аппарата. С. Иванов

См. также: Взаимодействие целлюлозы с NaOH 54086. Придание целлюлозе гидрофильности 55643. Эфиры целлюлозы 54579—54581, 54632, 54633. Ионный обмен на дикарбоксицеллюлозе 54097. Хроматография

препаратов целлюлозы 54600. Определение примесей в фильтровальной бумаге 54669. Сточные воды целлюлозных и бумажных фабрик 55245, 55256

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

56129. **Искусственные и природные волокна (свойства, усовершенствования, экономика). Шарман** (Some man-made and natural fibres. (Properties, development and economics). Sharman E. P.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 7, 492—507 (англ.)
Обзор. Библ. 5 назв. С. С.

56130. **Нефтехимическая и углехимическая промышленность и синтетические волокна. Миядзава** (石油化學. 石炭化學と合成纖維. 宮澤鉄藏), 化纖月報, Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 5, 12—15 (японск.)
Обзор развития нефтехим. и углехим. пром-сти Японии, как сырьевой базы пром-сти синтетич. волокна (главным образом найлона). Дё

56131. **О термодинамике и кинетике кристаллизации синтетических волокнообразующих полимеров (полиамидов). Урбанчик** (Uwagi o termodynamice i kinetyce krystalizacji syntetycznych polimerów włóknotwórczych (polyamidów). Urbańczyk Grzegorz W.), Przem. włokienniczy, 1956, 10, № 10, 439—443 (польск.)
Рассмотрена специфика кристаллизации полимеров, скорости образования кристаллич. зародышей и роста кристаллов на примере полиамидов, а также полиэтилена и терилена. Л. Песин

56132. **Электрономикроскопические исследования образования фибриллярной структуры при формовании волокна из прядильного раствора. Самуэльсон, Альвонг, Свенссон** (Electronmicroscopic investigation of the formation of fibrillar structures from viscose. Samuelson Olof, Alvång Folke, Svensson Ake), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 20, 712—715 (англ.; рез. шведск. нем.)
Для выяснения механизма образования фибриллярной структуры искусств. волокон при формовании из прядильного р-ра были приготовлены очень разб. р-ры ацетилцеллюлозы в ацетоне, которые по осмометрич. данным являлись молекулярно-дисперсными. Ацетилцеллюлоза омылялась прибавлением к р-ру щелочи. Выпавший осадок целлюлозы превращался в вискозу, которая формовалась в волокно. В этом случае первоначальные фибриллы полностью распадаются. В готовом волокне с помощью электронного микроскопа было доказано наличие фибрилл. Таким образом, фибриллы вновь образуются при формовании волокна из мол. дисперсий. А. Пакшвер

56133. **Успехи в области производства вискозного волокна в ПНР. Остроух** (Postep w technologii wytwarzania jedwabiu wiskozowego w Polsce Ludowej. Ostrouch S.), Przem. chem., 1956, 12, № 12, 661—663 (польск.)
Обзор усовершенствований, введенных в технологию и аппаратурное оформление произ-ва вискозного волокна, а также достижений в улучшении качества продукции вискозной пром-сти ПНР. Л. Песин

56134. **Изменения структуры щелочной целлюлозы в процессе предсозревания. Лоуэр, Скарк** (Structural changes of alkali cellulose during aging. Lauer K., Skark L.), J. Polymer. Sci., 1956, 20, № 95, 395—404 (англ.; рез. франц., нем.)
Щелочную целлюлозу (I) приготовляли обработкой древесной целлюлозы, полученной различными методами, 17,5%-ным р-ром NaOH при 20° в течение 2 час, I отжимали до содержания в ней целлюлозы 32—34%, измельчали и подвергали предсозреванию. Периодически отбираемые пробы I помещали в смесь, состоящую из 500 *мл* воды и 50 *мл* 10%-ной CH_3COOH, и после отстаивания измеряли объем осевших волокон. Этот объем изменялся в процессе предсозревания, однако, не зависел от других характеристик. На кривых седиментация — продолжительность созревания обнаружен максимум, соответствующий высокой степени набухания. Это явление объясняется разрушением некоторых элементов внутренней структуры волокна, что подтверждается данными по ксантогенированию. Максимум на кривой седиментации всегда соответствует значениям вязкости 6—7 *спуаз* или степени полимеризации 450—500; вязкость полученных из таких I вискоз всегда находится в требуемых пределах. Определение объема осадка волокон при седиментации может служить удобным методом для установления необходимой степени созревания при определении фильтруемости вискозы. Н. Мотовилова

56135. **Изучение фильтруемости растворов ацетата целлюлозы. (I). Поведение растворов ацетата целлюлозы при фильтрации. Исикава, Окава** (酢酸纖維素の濾過性についての研究. I. 一般的濾過挙動について. 石川左武郎, 大川豊), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 8, 553—557 (японск.; рез. англ.)
Обычно высокополимеры находятся в р-ре в гетерог. дисперсном состоянии. Распределение величины нерастворенных частиц и физ.-хим. свойства р-ра могут быть различны. При определении качества таких р-ров по их фильтруемости, целесообразно определять константу фильтруемости (K) не из одного, а из нескольких опытов. Рассматривается фильтруемость р-ров ацетата целлюлозы при постоянном давлении через различные фильтрующие материалы. С. Савина

56136. **Матирование силонового волокна. Морава, Халупский** (Matování silonového vlákna. Morava Jan, Chalupský Jaroslav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 8, 330—332 (чешск.; рез. русск., англ.)
Исследованы два метода матирования: путем поверхностной отделки готового волокна спиртом и добавлением TiO_2 в прядильный р-р. Оба метода дали положительные результаты; матирование не ухудшает физ.-мех. свойств волокна. И. Фодиман

56137. **Холодильные установки тюрингского комбината «Вильгельм Пик» (Шварца) по получению искусственного волокна. Штюбер** (Die Kälteanlagen des Thüringischen Kunstfaserwerkes «Wilhelm Pieck», Schwarza. Stüber Fr.), Technik, 1956, 11, № 5, 391—394 (нем.)
Описываются организация холодильной системы комбината искусств. волокна и мероприятия по бесперебойному и равномерному обеспечению холодом всех цехов. В. Коган

56138. **Исследование механизма крутки волокна рентгенографическим методом. (II). О механических свойствах крученого моноволокна из поликапроамида. Футино, Мурата, Сунага, Мурамацу** (撚りの構造に關するX線的研究. 第2報. 撚られたポリプカロアミド纖維の機械的性質. 淵野桂六, 村田武司, 須永安夫, 村松恒男), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 2, 63—66 (японск.; рез. англ.)
Исследовалось растяжение наружных слоев моноволокна из поликапроамида при кручении при постоянной длине образца. Показано, что значения круток, при которых происходит разрушение волокна (В) за счет растяжения его наружных слоев, не находятся в линейной зависимости от логарифма скорости растя-

жения, а показывают максимум, когда величина скорости растяжения возрастает в несколько сотен раз. Эти максимумы наблюдаются при скоростях растяжения 0,008, 0,175 и 0,2% от длины образца в секунду при 60, 100 и 120° соответственно. Обычные кривые нагрузка — удлинение В также показывают максим. удлинение при указанных скоростях растяжения. Разрывное удлинение при 60° составляет 7,9%, при 100°—13,8%. Наличие этих максимумов связано, по-видимому, с процессом рекристаллизации микрокристаллов, разрушающихся при кручении В, протекающим во времени и имеющим релаксационный характер. Несмотря на различные значения разрывного удлинения крученых В, вычисленное растяжение их наружных слоев имеет одно и то же значение, не зависящее от величины крутки. Часть I РЖХим, 1957, 11912. Ю. Васильев

56139. Изучение структуры крученой пряжи. III. О силах сжатия в крученом волокне из поликапроамида. Ф у т и н о, М у р а м а ц у, С у н а г а, Н а к а м и т и (撚りの構造に關する研究. 第 3 報. 撚られた單纖維の撚り縮み力について. 淵野佳六, 村松恒男, 須永夫, 仲道弘), 安纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 5, 251—254 (японск.; рез. англ.)

В идеальном случае сила сжатия, возникающая при кручении нити, имеющей фиксированную длину и состоящей из элементарных волоконец круглого сечения, может быть выражена ф-лой $P = nx \sum'_{x=0} P_x \cos\theta_x / n$, где n — общий номер волокна; P_x — нагрузка, соответствующая удлинению элементарного волокна, находящегося на расстоянии $x(r/R)$ от оси нити; θ_x — угол крутки элементарного волокна, расположенного на расстоянии x от оси нити; nx — общий номер элементарных волокон, лежащих внутри двух коаксиальных цилиндрич. поверхностей, имеющих радиусы (от оси нити) x и $x + dx$. Авторы нашли, что вычисленные и непосредственно найденные разрывные нагрузки при кручении нити при постоянной длине составляют соответственно 55 и 65 *г*. Это расхождение возникает скорее за счет неидеальности спиральной структуры нити, чем за счет трения, возникающего между волокнами. Отношение между найденной и вычисленной прочностями на разрыв при кручении волокна с фиксированной длиной составляет 1,8, это отношение для найлона и сарана составляет 3,0 и 3,8 соответственно, но для волокна, скрученного в условиях, допускающих усадку на 1 и 8%, это отношение изменялось с 2,18 до 2,6 и 3,34 соответственно, приближаясь к значениям, полученным для найлона и сарана. Высказано предположение, что силы сжатия, возникающие при кручении одиночного найлонового волокна с фиксированной длиной, эквивалентны силам, возникающим при кручении пучка волокон, связанных между собой вязкой средой.

Ю. Васильев

56140. Экспериментальное исследование вязкоэластических свойств текстильных волокон. Часть II. Влияние физических обработок на динамические свойства некоторых волокнообразующих полимеров. Ф у д з и н о, К а в а й, Х о р и н о, М и я м о т о (Experimental study of the viscoelastic properties of textile fibers. Part II. The influence of physical treatments upon the dynamic properties of some fiber-forming polymers. F u j i n o K., K a w a i H., H o r i n o T., M i y a m o t o K.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 11, 852—871 (англ.)

С целью выяснения влияния кристаллизации и ориентации некоторых волокнообразующих полимеров на спектр релаксации изучали изменения рентгенограмм, показателей двулучепреломления и вязкоэластич. свойств полиэтилентерефталата, поливинилхлорида, поликапроамида и поливинилового спирта при нагревании, холодной вытяжке, а также под влиянием влажности. Вязкоэластич. свойства исследуемых материалов изучались в диапазоне частот от $2 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^{5}$ цикл/сек. Величина динамич. растяжения составляла менее 0,1%. Показано, что вязкоэластич. свойства исследованных полимеров в диапазоне частот от субзвуковых до сверхзвуковых мало зависят от наличия кристаллич. фазы, а определяются в основном межмолекулярным взаимодействием, жесткостью и ориентацией макромолекул в аморфных областях. С возрастанием степени ориентации макромолекул спектр релаксации возрастает во всем диапазоне рассмотренных времен релаксации. С уменьшением подвижности мол. цепей в аморфных областях спектр релаксации возрастает в области больших времен релаксации и уменьшается в области малых времен. Полученные данные позволяют предположить, что интенсивность релаксационного спектра исследованных кристаллич. полимеров характерна не только для рассмотренных времен релаксации, но и для больших времен релаксации и что не имеется существенной разницы в спектрах релаксации рассмотренных кристаллич. полимеров, типичных стеклообразных аморфных полимеров и каучукоподобных материалов. Если и имеется существенная разница в спектрах кристаллич. и аморфных полимеров, то она может быть обнаружена при временах релаксации, значительно бóльших, чем рассмотренные в настоящей работе. Часть I РЖХим, 1956, 66252. А. Роговина

56141. О вязкоэластических свойствах поливинилового спирта. I. Определение релаксации напряжения в сухом состоянии. II. Динамические измерения при малых частотах. М а д а ц у (纖維物性論 (II) ポリビニールアルコール纖維の粘彈性の研究. 第 1 報. 乾燥態における應力緩和の測定. 第 2 報. 低周波における測定. 松田和夫), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 11, 802—808 (японск.; рез. англ.)

I. Изучались релаксации напряжения за время от 1 мин. до 20 час. и приближенно вычислялся спектр релаксации волокон из поливинилового спирта в сухом состоянии. Образцы волокон для испытания получали в виде гомог. изотропных нитей и с внутренней ориентацией, достигнутой горячей обработкой при вытягивании. Для изотропного волокна спектр релаксации равномерно распределяется в широком интервале времен; с повышением ориентации волокна протяженность спектра уменьшается.

II. Определялся динамич. модуль волокон с различной степенью ориентации и кристалличности при различной т-ре в диапазоне частот 1—100 цикл/сек. Повышение степени ориентации волокон достигалось горячей обработкой при различной вытяжке, повышение степени кристалличности — горячей обработкой при различной т-ре. В исследованном интервале частот модуль эластичности (E) и потери не зависят от кристалличности образца и частоты деформации. Потери имеют максимум при т-ре, близкой к т-ре перехода второго рода; модуль эластичности уменьшается с т-рой примерно около той же точки. Следовательно, вязкоэластические свойства сухих волокон из поливинилового спирта зависят главным образом от состояния аморфных областей. При увеличении степени вытяжки волокна E возрастает больше, чем степень ориентации. Это указывает, что возрастание E зависит не только от ориентации в аморфных областях, но и от образующихся межмолекулярных связей, возникающих в процессе вытягивания. А. Роговина

56142. Изменение синтетических волокон при щелочных и других водных обработках. Д ю р е н ф у р т (Alkali- und Waschbehandlungen an synthetischen Fasern. D y h r e n f u r t h E b e r h a r t), Textil — Rundschau, 1956, **11**, № 10, 573—587 (нем.)

После краткого описания свойств (мол. вес, уд. вес, строение) различных синтетич. волокон (орлон, дайнел, акрилан, терилен, полиамидные волокна) приводятся эксперим. данные, характеризующие изменение физ.-мех. показателей, мол. веса, цвета различных волокон при обработке окислителями в щел. среде (пербораты) и кислыми отделочными р-рами. При щел. обработках полиакрилонитриловые волокна желтеют. Высказано предположение, что при этом в полимерной цепочке образуются 6-членные кольца с одним атомом N или поперечные мостики, состоящие из 6-членных триазиновых колец. В первом случае цветность волокна объясняется наличием большого числа конъюгированных связей, во втором — наличием триазиновых колец. Волокно терилен разрушается при обработке р-рами H_2SO_4 ($\geqslant$6 %-ной) при 80°. Приведены диаграммы и таблицы, характеризующие снижение прочности и работоспособности синтетич. волокон при перборатных и содовых стирках. После 25 стирок (1,0 *г/л* пербората, т-ра 100°, продолжительность 10 мин, pH 10,1) модуль при разрыве волокна падает для орлона и акрилана на 50%, для волокна дайнел на 30%, для виньона N на 50%, для терилена на 40%, для найлона на 80%.
А. Пакшвер

56143. **Степень полимеризации целлюлозы и кривые распределения искусственного шелка. III. Определение характеристической вязкости нитрата целлюлозы на основании простого измерения относительной вязкости. IV. Действие неньютоновского течения на характеристическую вязкость нитрата целлюлозы. V. Фракционирование нитрованных искусственных шелков. Харленд** (The degree of polymerization and its distribution in cellulose rayons. III The determination of the intrinsic viscosity of cellulose nitrate from a single measurement of relative viscosity. IV. The effect of non-newtonian flom on the intrinsic viscosity of cellulose nitrate. V. Fractionation of nitrated rayons. Harland W. G.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 7, T464—T499 (англ.)

III. Показано, что при значениях характеристич. вязкости (i) в пределах 0—20 *дл/г* отношение между относительной вязкостью η_2 и конц-ией C разб. р-ров фракционированных нитратов целлюлозы в *н*-бутилацетате может быть выражено ур-нием; $\lg_{10}(\eta_2 - 1)\,c = \lg i + aC + bCi + cCi^2$ (1), где a, b и c — константы. Установлены константы a, b и c, и для $C = 0{,}2$ *г/дл* составлена таблица соответствующих значений η_2 и $\lg_{10} iC$, что позволяет рассчитать i нитрата на основании простого измерения η_2 при данной конц-ии.

IV. Измерены вязкости р-ров нитратов целлюлозы в *н*-бутилацетате для фракции со степенью полимеризации (СП) $\sim$1700 и сырого хлопка в капиллярном вискозиметре при различном напоре р-ра. i рассчитаны на основании значений η_2, измеренных при постоянном напоре р-ра, η_2, интерполированных при постоянной скорости течения р-ра, и η_2, экстраполированных до нулевого напора р-ра или нулевой скорости течения. i рассчитаны из ур-ния 1.

V. Четыре различных образца искусств. шелка нитровали (75% HNO_3, 20% CH_3COOH, 5% $(CH_3CO)_2$) и каждый образец был подвергнут 3-ступенчатому фракционированию путем осаждения *н*-гексаном из ацетонового р-ра. Определено содержание N в конечных фракциях, а также значения СП всех фракций после 2-й и 3-й стадий фракционирования путем измерения i в *н*-бутилацетате. Получено удовлетворительное соответствие между средней СП, содержанием N и весом нерасфракционированного остатка и соответствующими значениями для суммы фракций. Сделано заключение о присутствии небольших кол-в геми-целлюлозы на основании низкого содержания N в небольшом кол-ве фракций с низким мол. весом. Кривые распределения даны после 2-й и 3-й стадии каждого фракционирования, на основании которых сделано заключение, что истинную картину распределения по СП нельзя получить на основании одного грубого фракционирования, если СП исходного материала $>$800. Перегибы на интегральных кривых распределения вызваны, по-видимому, неполным разделением последних фракций. Часть II см. РЖХим, 1955, 47769.
А. Яшунская

56144. **Опыты по отделению оболочки вискозного волокна. Мареш** (Versuche über die Isolierung des Viskosefasermantels. Mareš Rudolf), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 11, 493—496 (нем.; рез. англ., русск.)

По аналогии с работами Швертассека на полиамидных волокнах Слаттери использовал для отделения оболочки вискозного волокна различную способность к набуханию в щелочах. При воспроизведении метода Слаттери автор не получил удовлетворительных результатов. Волокно при набухании желатинируется, становится прозрачным, сердцевина не видна под микроскопом и кажется, что она удалена. Эту ошибку можно обнаружить при наблюдении в поляризационном микроскопе, при окрашивании срезов, или при исследовании матированного волокна. Отделить оболочку не удалось даже при действии 18%-, 22%-, 28%-ным р-ром NaOH в течение 48 час. Автор использовал для этого р-р Маршалла, состоящий из 80 ч. 85%-ной HCOOH и 20 ч. $ZnCl_2$. Этот р-р полностью растворяет вискозное волокно при 40° через 2 час. Срез на предметном стекле обрабатывают каплей р-ра Маршалла и в течение 1—0,5 мин. подогревают до 50°. Как и у Слаттери, сердцевина на таком срезе прозрачна и как бы отсутствует. При легком надавливании иглой на покровное стекло происходит отделение оболочки от внутренней части волокна, хорошо наблюдаемое под микроскопом. При более сильном надавливании, напр. пальцем, на покровное стекло оболочка разрывается на несколько частей всегда в направлении оси волокна. Если не удалить р-ритель срезы волокна в таком состоянии полностью растворяются через 10—20 мин. при обычной т-ре.
Р. Нейман

56145. **Причины появления полосатости при крашении изделий из вискозного шелка. Лосс** (Betrachtungen über streifigfarbende Viskosekunstseide, deren Ursache und analytische Erfassung. Loss R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 9, 487—492 (нем.)

После краткого рассмотрения мол. структуры вискозного шелка приводится описание методов определения микросреза волокон, ориентации макромолекул по анизотропии набухания, содержания кристаллич. фазы (по сорбции J_2 и по поглощению воды) и средней степени полимеризации. Более подробно описан метод определения усадки шелка при погружении в воду. Приводятся общие рассуждения о влиянии ориентации, кристаллич. структуры, величины усадки на поглощение красителей.
А. Пакшвер

56146. **Качественный анализ ацетатных, полиамидных, белковых, искусственных целлюлозных волокон, а также хлопчатобумажных волокон в смесях. Моджицкий** (Analiza jakosciowa włókien octanowych, poliamidowych, białkowych, celułozowych sztucznych oraz włokien bawełnianych w mieszankach. Madrzycki Zbigniew), Włókiennictwo, 1956, 5, № 12, 270—271 (польск.)

Описан ход качеств. анализа на распознавание волокон в их смесях и тканях.
Л. Песин

56147. **Новые методы распознавания искусственных текстильных волокон. Вебер** (Über neue Methoden der Bestimmung der künstlichen Textilfasern. Weber Franz), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 8, 313—315 (нем.)

Приведены литературные данные о методах распознавания волокон и даны таблицы идентификации их с помощью цветных р-ций различных реактивов, а также по растворимости волокон в различных р-рителях.
О. Славина

56148. **Новые волокна и методы их обработки. Мерриман** (Modern fibres and processing methods. Merriman John M.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 13, 23—25 (англ.)

Приведены торговые названия новых волокон, производящихся на ф-ке Риверсайд в Канаде, и указаны области их применения.
О. Славина

56149. **Переработка искусственного штапельного волокна в прядильных производствах. Плянер** (Przeróbka sztucznego włókna ciętego w przędzalni. Planer Janusz), Włókiennictwo, 1956, 5, № 12, 271—273 (польск.)

Краткий обзор применяемых методов переработки.
Л. Песин

56150 К. **Технология искусственного волокна. Кебл** (Technologie umělých vláken. Kebl František. Praha, SNTL, 1955, 378 s., il., 29.50 Kčs), Bibliogr. katalog ČSR. České knihy, 1955, № 48, 1169 (чешск.)

56151 П. **Способ получения окрашенных или пигментированных волокон, пленок, топса и других материалов, получаемых из линейных полимеров путем прядения из расплава** (Process for the production of dyed or pigmented filaments, fibres, films, ribbons and other fabricated products from linear high polymere by the melt-spinning-process) [V. E.-B.-Thüringische Kunstfaserwerke W. Pieck Scharza]. Англ. пат. 737535, 28.09.55

Различные изделия из окрашенных или пигментированных линейных полимеров получают смешиванием этих полимеров с кусочками полимера, не содержащего красителя или пигмента, и формуют из смеси изделия прядением из расплава.
О. Славина

56152 П. **Аппарат для формования ленты из расплава** (Preparation of filamentary materials) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 713207, 4.08.54

Для непрерывного формования ленты из расплава предлагается аппарат, состоящий из двух верхних роликов, непрерывно подающих ленту в тонкий канал, расширяющийся книзу. Канал со всех сторон обогревается жидким теплоносителем. Расширенная часть канала в нижней части аппарата имеет более развитую поверхность теплопередачи, и полимер здесь окончательно плавится. Сечение канала может быть прямоугольным или круглым. В нижней части канала имеется расширение с сеткой и песком для фильтрации расплава. Предусматривается формование из расплава поликарбоксиамидов, полисульфонамидов, полисульфонов, полиуретанов, политриазолов.
А. Пакшвер

56153 П. **Способ обработки целлюлозных материалов типа вискозного волокна для улучшения их свойств. Диксон, Падбери, Вудберри** (Perfectionnements au traitement des matières cellulosiques telles que la viscose pour en améliorer les propriétés. Dixon James K., Padbury John J., Woodberry Norman T.) [American Cyanamid Cny]. Франц. пат. 1061915, 16.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6427 (нем.)]

Для повышения качества целлюлозных волокон, особенно вискозного, медно-аммиачного и ацетатного, к соответствующему прядильному р-ру незадолго до прядения прибавляют 2—20% (лучше 5—15%) от веса целлюлозы акриламидной смолы. Затем формуют волокно и нагревают до 120—175° (можно предварительно обработать CH_2O). Описанной обработкой уменьшают удлинение и гидрофильность волокна. Напр., 255 ч. 10%-ного водн. р-ра полиметилолакриламида прибавляют к 2000 ч. р-ра ксантогената целлюлозы (с содержанием 8,5% целлюлозы), через 2 часа формуют волокно, промывают 0,25%-ным р-ром $(NH_4)_2HPO_4$ и нагревают до 150°. Можно применять полиметакриламиды и сополимеры с другими полимеризующимися соединениями.
Ю. Вендельштейн

56154 П. **Получение ксантогената целлюлозы. Вильямс, Блок** (Production of cellulose xanthate. Williams Harold M. G., Block Walter W.) [Courtaulds Ltd]. Канад. пат. 519948, 27.12.55

Для непрерывного получения ксантогената целлюлозы частицы щел. целлюлозы загружают с постоянной скоростью в сосуд с CS_2 в среде N_2; одновременно вводят CS_2 со скоростью, обеспечивающей р-цию образования ксантогената целлюлозы при заданном весовом отношении CS_2 : целлюлоза; пропитанные CS_2 частицы щел. целлюлозы отводят из сосуда и отжимают от избытка CS_2, который возвращается обратно для поддержания в сосуде постоянного уровня CS_2. Пропитанные частицы пропускают через закрытую камеру для ксантогенирования, в которой обрабатывают NH_3; после завершения ксантогенирования частицы ксантогената целлюлозы непрерывно отводят из камеры.
Ю. Вендельштейн

56155 П. **Способ получения вискозного волокна по непрерывному методу** (Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Viskose in fortlaufendem Arbeitsgang) [Phrix-Werke A.-G.]. Швейц. пат. № 299327, 16.08.54. [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 19, 4492 (нем.)]

Нить, выходящая из осадительной ванны под углом ≤90°, вытягивается при орошении противотоком и одновременной полной регенерации гидратцеллюлозы. Стекающая с нити жидкость освобождается от адсорбированного H_2S с удалением S при помощи $Na_2CO_3 + H_2O_2$, $NaPO_3$ или H_2O_2, а нить непосредственно после мокрой обработки высушивается. 1-ая подогретая ванна для вытягивания содержит 5—20 *г/л* H_2SO_4, 2-я ванна для вытягивания содержит ⩽ 10 *г/л* H_2SO_4, 3-я ванна содовая. Предварительно подсушенные продувкой воздухом нити окончательно высушиваются (жидким металлом, пропусканием через нагретый барабан, или ИК-облучением) развешанные петлями, или между двумя бесконечными сетчатыми лентами.
Р. Нейман

56156 П. **Способ производства вискозных нитей или лент. Гивенс, Роз** (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden oder Bändern aus Viscose. Givens John Harrison, Rose Leslie) [Courtaulds Limited]. Пат. ФРГ 925907, 31.03.55, [Textil Praxis, 1955, **10**, № 6, 609 (нем.)]

Недесульфированная нить или ленты обрабатывают белящей жидкостью, состоящей из очень разб. р-ра NaClO, к которому прибавляют мягко действующие щелочи. Затем изделия высушиваются до намотки.
Р. Нейман

56157 П. **Повышение прочности на разрыв штапельных волокон. Скалкеас** (Process for increasing the breaking strength of staple fibers. Skalkeas Basil G.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2724657, 22.11.55

Штапельные волокна пропитывают водн. колл. суспензией кремния и подвергают растяжению, среднему по величине между разрывным и нормальным, обычно применяемым при изготовлении волокна. Сушку волокна производят также при натяжении. З. Панфилова

56158 П. **Способ обработки жгута из синтетических волокон и применяемая для этого аппаратура** (Procédé de traitement de rubans continus de filaments synthétiques et dispositif à cet effet) [Soc. de Constructions Mecaniques de Stains Soc. An.]. Франц. пат.

1104984, 22.06.55 [Bull. Ins. text. France., 1956, № 60, 142 (франц.)]

Пучок (2000 денье) синтетич. волокон (полиамидных, полиэфирных, поливинилхлоридных, полиакриловых и т. д.) из элементарных волокон (2,5 денье) обрабатывают при 50° водн. р-ром, содержащим 40 *г/л* сульфоэфира алифатич. спирта, промывают и аппретируют водн. р-ром, содержащим 6,5 *г/л* сульфированного жира и 2 *г/л* чистой колл. SiO_2. Обработка ведется в аппаратуре, состоящей из 3 чанов, в которых последовательно проводится отварка, промывка и аппретирование; после перемотки проводится сушка ИК-лучами. Чаны снабжены входными и выходными цилиндрами с направляющими верхними и нижними роликами, обеспечивающими прохождение пучка волокон. И. Фодиман

См. также: Деструкция волокон 54623. Эфиры целлюлозы 54632, 54633. Р-ры эфиров целлюлозы 54579—54581. Целлюлозные волокна 54589. Образование волокон 54598. Идентификация найлона 54795

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ.

Редактор *А. А. Зиновьев*

56159. Аномалии некоторых характеристик оливкового масла производства сезона 1955—1956 г. в Пульи, Лукании и Калабрии. Баллетто (Anomalie di alcuni dati caratteristici degli olii di oliva prodotti nella campagna 1955—56 in Puglia, Lucania e Calabria. Balletto Giuseppe), Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 9, 304—306 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп.)

Указано, что в сезон 1955—1956 г., вследствие нападения *Musca olearia*, урожай оливкового масла был низок при ухудшенном качестве: высокое кислотное число, низкое ИЧ, высокий процент оксикислот, не пропадающая даже при 50° мутноватость, наличие смол и т. д. Л. Фрейдкин

56160. Оливковое масло. Сагрера-Бертран (Aceite de oliva. Sagrera Bertran Manuel), Dyna, 1955, **30**, № 5, 282—300 (исп.)

Проанализированы отдельные пункты, из которых слагается экономика маслобойной пром-сти в Испании (вопросы оборудования, амортизации, рабочей силы, водо- и энергоснабжения и т. д.), и подробно рассмотрен экономич. эффект от введения прессов непрерывного действия, дающих масло в большем кол-ве и более высокого качества; эти прессы, кроме того, позволяют использовать выжимки для получения технич. масел и кормов для скота. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 10127. З. Бобырь

56161. Орехи *Aleurites fordii* в Свазиленде. Реймонд, Торп, Уорд (*Aleurites fordii* nuts from Swaziland. Raymond W. D., Thorpe E. F. J., Ward J. B.), Colon. Plant and Animal Prod., 1955, **5**, № 3, 239—242 (англ.)

Приведены данные о произ-ве тунгового масла из орехов *Aleurites fordii* (М) в Свазиленде. М получают экстракцией очищ. и размельченных орехов петр. эфиром (т. кип. 40—60°). Результаты анализов М и английский и американский стандарты приведены в таблицах. Приведены данные произ-ва масел с 1951 по 1954 гг. в Свазиленде, Ньясаленде, Аргентине, Китае и США. И. Вольфензон

56162. Модифицированный косвенный метод определения содержания воды в хлопковой мезге по электропроводности. Ханкок, Бердик (Determination of water in cooked cottonseed meats by a modified indirect conductivity method. Hancock C. Kinney, Burdick Robert L.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, **33**, № 4, 175—177 (англ.)

Метод основан на том, что электропроводность в системе спирт — ацетон — вода — NaCl пропорциональна конц-ии NaCl, которая в свою очередь пропорциональна конц-ии воды. Модификация метода заключается в применении более интенсивного перемешивания, а также изменений, делающих определение более простым. Приведены результаты определений, выполненных методом, основанным на электропроводности, и для сравнения обычным методом печной сушки. Эти сравнительные данные, полученные на 9 образцах мезги показывают преимущество нового метода как в отношении точности, так и простоты и быстроты определения. М. Ваньян

56163. Определение масла в семенах хлопчатника. Ваххаб, Мухаммад (Oil determination in cottonseed. Wahhab A., Muhammad Fateh), Pakistan J. Scient. Res., 1956, **8**, № 1, 44—45 (англ.)

Предложен простой и быстрый метод определения хлопкового масла в семенах. Обрабатывают семена HCl (газ) при высокой т-ре и измельчают. Взвешивают 5 *г* в пробирку (~25 × 200 *мм* из стекла пирекс), прибавляют 40 *мл* петр. эфира, слегка закрывают ватой и нагревают 4 часа при 83° на водяной бане, периодически встряхивая, и оставляют на ночь. Осадок отсасывают, 3—4 раза промывают петр. эфиром, фильтрат переносят в чашку, упаривают р-ритель, остаток сушат при 100° и взвешивают. Г. Молдованская

56164. Переработка масличных семян на аппарате конструкции Кичигина и Яковенко. Кичигин В. П., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 8, 12—13

Аппарат для предварительного съема масла состоит из термоувлажнительного цилиндра, внутри которого помещены мешалка, пароводяные и паровые форсунки, и из горизонтального зеерного цилиндра, несущего на конусообразном валу шнековые витки переменного шага. Выходное отверстие зеера регулируется конусом. Мятка, поступающая в цилиндр, подвергается увлажнению и нагреву водой и паром, вводимыми через форсунки, после чего подготовленная таким образом мезга поступает через выходное отверстие цилиндра в вертикальный питатель и оттуда в горизонтальный зеер для предварительного отжима масла, которое передается на фильтрацию. Средние данные по переработке хлопковых семян: увлажнение мятки до 12,5%, т-ра 83—88°, масличность полуобезжиренной мезги 19,1—21,2%. Съем масла для первых трех сортов хлопковых семян 55—60%. Масло хорошо рафинируется при 100%-ном избытке щелочи конц-ии 145 *г/л*. Средние данные по переработке подсолнечных семян: увлажнение мятки до 14%, т-ра в термоувлажнительном цилиндре 75°, масличность полуобезжиренной мезги 20,5%, съем масла 78%, производительность аппарата 150 *т* в сутки. Г. Фрид

56165. Оборудование для производства пальмового масла. Подготовка и прессование. Туитчин (Palm oil machinery digastion and pressing. Twitchin J. F.), Planter, 1955, **31**, № 10, 544—552 (англ.)

Краткая характеристика технологич. схемы получения пальмового масла, основного оборудования и режима его работы. В. Белобородов

56166. Температуры кипения подсолнечно-бензиновых мисцелл. Масликов В. А., Троянова Н. Л., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 65—72

Определение т-ры кипения мисцелл (М) различной конц-ии обычно производят по ф-ле, основанной на законе Рауля для идеальных р-ров. Однако, эта ф-ла в данном случае правильна лишь для М очень низкой конц-ии.

При эксперим. определении в лабор. условиях т-ры кипения подсолнечно-бензиновых М различной конц-ии при атмосферном давлении и под вакуумом (0,737, 0,540 и 0,408 *ата*) (за т-ру кипения принималась т-ра начала закипания М определенной конц-ии, т. е. «мгновенная» т-ра кипения М, соответствующая ее конц-ии в этот момент) найдено, что т-ра кипения М увеличивается с повышением ее конц-ии и понижается с уменьшением давления, причем в последнем случае снижение т-ры кипения высококонц. М относительно невелико. Так, для М конц-ии 93% при 0,540 *ата* т. кип. 140°, а при 0,408 *ата* 126°. Все эксперим. полученные т-ры кипения М значительно ниже теоретич., особенно для конц-ий 20—60%. Для конц-ий 70—90% наблюдается совпадение данных, которые затем вновь значительно расходятся. Математич. обработка эксперим. данных позволила вывести эмпирич. расчетные ф-лы: 1) при конц-иях М 50—70%: $t_м = 1000/(13{,}0/P^{0,39} - 0{,}0425.\ C/P^{0,72})$ и 2) при более высоких конц-иях М: $t_м = 1000/(16{,}0/P^{0,65} - 0{,}0985.\ C/P^{0,95})$, где $t_м$ — т-ра кипения М в °С, C — вес. конц-ия М в % и P — давление в *ата*. Г. Фрид

56167. Жирное масло из семян *Stephania cepharantha* Hayata. Акасу, Миядзаки, Ота (タマザキツヅラフジの種子の脂肪油について. 赤須通美, 宮崎利夫, 太田達男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 4, 462—463 (японск.; рез. англ.)

Из семян *Stephania cepharantha* Hayata при экстракции эфиром получено красновато-коричневое масло, обладающее аметистовой флуоресценцией; выход 19,4%, d_{14}^{13} 0,9219, йодное число 133,4. Р-р этого масла в C_6H_6 освобожден от алкалоидов промывкой 2%-ной HCl. При омылении масла получено 84,5% жидких к-т (главным образом олеиновая и 19,2% линолевой) и 15,5% пальмитиновой и стеариновой к-т. Из неомыляемого остатка выделено 0,44% кристаллич. порошка, содержащего пурпурное флуоресцирующее в-во, 0,35% маслянистого продукта и ~0,1% фитостерина. М. К.

56168. Исследование непредельных кислот томатного масла Грузии. Гиошвили В. Д., Цуликидзе Л. А. (უჯერი მჟავების შესწავლა საქართველოს რაიონის ტომატის ზეთებში. გიოშვილი ვ. დ., წულუკიძე ლ. ა.), საქ. პოლიტექნ. ინ-ტის შრომები, Тр. Груз. Политехн. Ин-та, 1955, № 5(4 0), 42—55 (груз.; рез. русск.)

Описаны результаты изучения жирнокислотного состава томатного масла (М), полученного из томатных семян, с учетом географич. и климатич. условий произрастания растения. Для исследования были взяты пробы из трех районов Грузии. Хим. исследования М проводились путем определения йодных и родановых чисел. Спектрофотометрич. методом установлено содержание в масле высоконенасыщ. к-т, которые не удается обнаружить хим. методами. Впервые обнаружено наличие в М линоленовой к-ты (в кол-ве 2,5%). Установлено, что содержание непредельных кислот в М, полученном из различных районов Грузии, различно. И. Кикнадзе

56169. Горячая обработка масла семян *Mallotus philippinensis*. Оджха, Аггарвал (Heat treatment of kamala seed oil. Ojha V. N., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res. 1956, **(B — C) 15**, № 11, , 656—660 (англ.)

Исследовались изменения физ.-хим. констант (вязкость, показатель преломления, йодное число, кислотное число, число омыления и т. п.) масла семян *Mallotus philippinensis*, извлеченного органич. р-рителями (петр. эф. бензол и гексан) при нагревании до 100, 150, 200° на воздухе и в атмосфере азота и проводилось сравнение с тунговым маслом, подвергающемся подобной же обработке. Данные приведены в таблицах. Масло семян *M. philippinensis* желатинизируется гораздо быстрее, чем тунговое масло и может быть рекомендовано для изготовления лаков и красок. Н. Кологривова

56170. Об использовании метода Вийса для быстрого определения йодного числа жиров и масел. Чэнь Гун-чэнь, Чжу Инь-тан (用威吉氏法快速測定油脂碘值. 陳拱宸, 朱蔭棠), 化界學朱, Хуасюэ шицзе, 1956, № 7, 372 (кит.)

Для определения йодного числа помещают 0,1—0,15 *г* масла в 150-*мл* колбочку и добавляют 7 *мл* хлороформа. К полученному р-ру добавляют 10 *мл* р-ра Вийса, 8 *мл* р-ра уксуснокислой ртути и смесь встряхивают. По истечении 3 мин. добавляют 10 *мл* р-ра йодистого калия и титруют 0,1 н. тиосульфатом натрия. Г. Фрид

56171. Содержание твердых изоолеиновых кислот в некоторых натуральных жирах. Нараянан, Картха (The solid iso-oleic acid contents of some natural fats. Narayanan R., Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C)15**, № 7, B368 -- B375 (англ.)

Содержание твердых изоолеиновых к-т (I) в различных жирах определялось описанным в статье усовершенствованным методом осаждения из спирта свинцовых солей I. Результаты анализов подтвердили общепринятое положение, что твердые I встречаются в существенно бо́льших кол-вах в животных жирах, нежели в растительных маслах. Содержание твердых I (в % к общему кол-ву ненасыщ. к-т) составляет: в арахисовом масле 1,0, в кунжутном 2,5, в оливковом 1,9, в льняном 1,3, в индийском свином эфире 5,5, в новозеландском говяжьем жире 15,5, в топленом жире индийского буйвола 18,1. Значительные колебания в содержании твердых I в различных животных жирах зависят от ряда внешних факторов, в частности от состава и качества корма животных. Г. Фрид

56172. Быстрый спектрофотометрический метод определения линолевой и линоленовой кислот в соевом масле. Коллинс, Седжуик (A rapid spectrophotometric method for determining the linoleic and linolenic acid components of soybean oil. Collins F. I., Sedgwick V. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 4, 149—152 (англ.)

Для проведения анализа навеску соевого масла (0,1000—0,1250 *г*±0,2 *мг*) подвергают изомеризации в 11%-ном глицериновом р-ре KOH (11 *г* р-ра) при 175—180°. Время изомеризации 30—45 мин. После охлаждения массы до 60° приливают 93,5 *мл* метилового спирта, нагревают р-р до 60° и охлаждают до ~20° (должно получиться 100 *мл*±1 *мл* р-ра). Измеряют оптич. плотность метанольных р-ров при 268 *мμ* и 233 *мμ*. Результаты подсчитывают по приведенным в статье прописям. И. Вольфензон

56173. Проект пересмотренных официальных методов анализа жиров, масел и восков. Бертон, Робертшоу (Proposed revised official methods for the analysis of oils, fats and waxes. Burton D., Robertshaw G. F.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 5, 170—177 (англ.)

Уточнены правила отбора проб жиров и масел, правила хранения отобранных проб и определение в них органолептич. показателей (цвета и запаха). Описаны методы отделения жировых в-в от нежировых (экстракция диэтиловым эфиром с предварительной обработкой 25%-ной HCl и без этой обработки), методы определения неомыляемых в-в (модификация стандартного метода экстракции диэтиловым эфиром и метод экстракции легкими погонами нефти, т. кип. 40-60°), а также методы определения йодного числа (методы Гануса и Вийса), числа омыления и кислотного числа. Г. Фрид

56174. Расширение понятия кислотного числа. Престинг, Кайзер (Eine Erweiterung des Begriffes der Säurezahl. Presting Willi, Kaiser Rudolf), Chem. Technik, 1956, 8, № 7, 386—387 (нем.)

При титрометрич. определении мыла, находящегося в маслах, жирах и восках, минер. к-тами следует (по аналогии с определением кислотного числа, которое определяется расходом щелочи на 1 *г* в-ва), расход минер. к-ты (большей частью HCl) выражать в *мг* КОН. Это число, соответствующее эквивалентному числу КОН, можно обозначить как щел. число. Приводятся различные примеры определения значения щел. числа титрованием мыла, мыла в присутствии свободной щелочи или свободной к-ты. А. Бугоркова

56175. Содержание сквалена в разных маслах. Дикхарт (The squalene contents of various oils. Dickhart Wallace), Amer. J. Pharmacy, 1955, 127, № 10, 359—361 (англ.)

Найдено, что в желчных камнях и в оливковом масле, которое иногда прописывают для утоления боли при желчнокаменной болезни, содержится значительное кол-во сквалена (I) (соответственно 726,7 *мг* и 150—726 *мг* на 100 *г*). В других маслах и жирах найдено следующее кол-во I (в *мг* на 100 *г* масла): очищ. рисовое 366, касторовое 38, пальмоядровое 37,1, кукурузное 28, земляного ореха 28, из семян турнепса 28, из семян винограда 21, пальмовое 14,6, кокосовое 13,4, подсолнечное 13, маковое 13, горчичное 13, из семян чая 12, льняное 9,7, хлопковое 8. В японском гидрогенизированном рыбьем жире найдено 63 *мг* I (на 100 *г*), в коровьем масле 17, в олеомаргарине 10,7, в свином сале 4,5 и в высушенной крови 2,1. А. Травин

56176. Определение содержания оливкового масла в смесях по содержанию сквалена. Кескин (Bestimmung des Olivenöls in Mischungen durch Squalenbestimmung. Keskin Halit), Istanbul Üniv. fen fak. mec., 1954, C19, № 3, 214—218 (нем.; рез. турецк.)

Показана возможность определения чистоты оливкового масла по содержанию сквалена, кол-во которого в нем в 20—40 раз больше, чем в других маслах. Описана методика хроматографич. выделения стеринов и каротиноидов из неомыляемой фракции масел и определения сквалена посредством нахождения йодного числа по Ганусу. Приведены таблицы хим. констант и скваленовых чисел модельных смесей оливкового и подсолнечного масел. Содержание оливкового масла в смесях рассчитывалось по скваленовым числам по ф-ле $100 (Sq_M - S_S) / (Sq_O - Sq_S)$, где Sq_M, Sq_O, Sq_S — скваленовые числа смеси, оливкового масла и масла, которым фальсифицировано оливковое. Наибольшее расхождение 1,2% (78,8% вместо 80% в смеси). Г. Шураев

56177. Контроль подачи щелочи дозатором при рафинации растительных масел. Маттиков, Эдмондс (Checking alkali delivery of a proportioner in vegetable oil refining. Mattikow M., Edmonds S. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 10, 439—440 (англ.)

Разработан ускоренный простой метод определения кол-ва щелочи, поданной к данному моменту дозатором, т. е. кол-ва свободной и связанной щелочи, находящейся в данный момент в реакционной смеси масла и щел. реагента. Результат анализа может быть получен менее чем в 10 мин., что позволяет своевременно корректировать работу дозатора. Метод заключается в одновременном потенциометрич. титровании H_2SO_4 свободной и связанной щелочи в отобранной пробе смеси масла и щел. реагента и может применяться при любом содержании свободных жирных к-т в исходном масле. Отобранную пробу (~50 *г*), взвешенную с точностью до 0,1 *г*, помещают во взвешенный хим. стакан емк. 400 *мл*, в который добавляют 200 *мл* воды, затем включают мешалку (1800 об/мин), присоединяют потенциометр со стеклянным и каломельным электродами и после перемешивания (1 мин.) начинают медленное титрование с 0,5 н. H_2SO_4 до pH р-ра ~5. Затем к-ту добавляют по 0,5 *мл* или меньшими порциями, пока pH р-ра не будет находиться в течение 1 мин. на уровне 4 или ниже. Описанный метод был проверен на хлопковом масле с содержанием 1% свободных жирных к-т, к которому было добавлено 6% стеариновой к-ты. Различные смеси этого масла и щелочи содержали 15% кальцинированной соды, 11% каустика или 14% водн. р-ра аммиака. Анализы подтвердили воспроизводимость результатов, точность метода и возможность его использования в контроле процесса непрерывной рафинации жиров и масел. Г. Фрид

56178. Гидрофильные и сорбционные свойства жмыха. Думанский А. В., Демченко П. А., Гирман И. К., Демченко Л. Г., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 10, 1555—1561

Калориметрическим методом определены теплоты смачивания образцов товарного подсолнечного жмыха с различной исходной влажностью. Показано, что теплота смачивания (и соответственно кол-во связанной при этом воды) зависит от влажности образца и колеблется от 16,3—16,8 *кал/г* (кол-во связанной воды при этом равно 20,4—21%) для обезвоженных до 0, выдержанных в воздухе с относительной влажностью 86% образцов. Сорбционные свойства жмыха изучались эксикаторным методом путем выдерживания образцов в воздухе с различной относительной влажностью (30,5—98%). Показано, что кривые оводнения и обезвоживания не совпадают, т. е., что имеет место гистерезис. Показано также, что подача в массу жмыха азота или воздуха, предварительно насыщ. парами воды, вызывает резкое повышение т-ры. Высказано предположение, что теплота сорбции паров воды является одним из факторов саморазогревания жмыха и что предварительное увлажнение может предупредить самовозгорание жмыха при хранении. И. Гуревич

56179. К вопросу промывки жировой фракции гидролизата в процессе получения витамина «А» методом щелочного гидролиза. Крутченский Г. В., Рыб. х-во, 1956, № 10, 35—40

В целях сокращения безвозвратных потерь жира и упрощения схемы рафинации внедрен метод 3-кратной сепарации для освобождения жировой фракции гидролизата (ЖГ) от мыла и щелочи, для осветления и обезвоживания. ЖГ насосом передают в сборный бак с паровой рубашкой и мешалкой, откуда непрерывной струей при 60—90° масса поступает на фильтр грязевого сепаратора, куда одновременно подается горячая вода (150% к весу массы при 1-й и 2-й сепарациях и 10% при 3-й), затем те же операции повторяют на аналогичной аппаратуре дважды. Продолжительность процесса несколько минут. 1-е и 2-е сепарирование осуществляют на непрерывном сепараторе открытого типа марки ИСБ (скорость вращения барабана 4700 об/мин, мотор, мощность 7 *квт*), 3-ю сепарацию проводят на сепараторе марки ИСА. На сепараторах марки ИСБ набирают по 55—57 тарелок, заглушают 4 симметрично-расположенных мундштука, а в оставшиеся 4 вставляют сопла $d = 1$ *мм* при 1-й сепарации и $d = 0{,}5$ *мм* при 2-й. Производительность установки 126 *кг* жира в час или 3—4 млрд. м. е. витамина А в час. Для интенсификации работы аппаратуры можно на грязевом сепараторе марки ИСБ пропустить 1200 *кг* ЖГ дважды, обеспечив бесперебойную работу жировой центрифуги. Изучен процесс сушки под вакуумом для трех схем: 1) 3-кратная сепарация — сушка под вакуумом; 2) про-

мывка — сепарация на ИСА — сушка под вакуумом; 3) промывка — 48-часовой отстой — сушка под вакуумом. Показано, что схема 3-кратной сепарации имеет преимущество перед применяемой в настоящее время (промывка ЖГ и отстой): непрерывность, большая производительность, незначительные потери жира, миним. время сушки (35—50 час. вместо 120—130 час.), более светлый тон получаемого продукта. О. Сладкова

56180. Новые продукты из рыбьих жиров. Часть I. Введение. Стансби (New products from fish oils. Part I.— Introduction. Stansby Maurice E.), Commerc. Fisheries Rev., 1956, 18, № 8, 1—3 (англ.)

Обсуждается состояние исследовательских работ в области изучения рыбьих жиров. Отмечены особенности рыбьих жиров, содержащих высоконенасыщ. жирные к-ты с длинными цепями. Ф. Неволин

56181. Современные данные о глицеридном составе жиров. Бхаттачария (Present-day knowledge regarding the glyceride composition of fats. Bhattacharyya Swaprakash), Indian Soap J., 1956, 22, № 4, 67—77 (англ.)

Рассматриваются современные теории, объясняющие распределение жирных к-т в глицеридных молекулах жиров: равномерного (статистич.) распределения к-т и распределения более или менее отличающегося от статистич. распределения. Рассмотрены схемы аналитич. методов исследования глицеридов жиров. Указано на необходимость знания глицеридного состава жиров для жироперерабатывающей отрасли пром-сти. Б. Хомутов

56182. Количественное определение глицеридного состава жиров. Якубов М. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 1, 14—17

Описана предложенная автором модификация метода Хильдича — Армстронга для колич. определения различных типов триглицеридов, входящих в состав жиров. Существенным в модификации является колич. определение триненасыщ. глицеридов по выходу глицерина, получающегося в результате гидролиза триазелаина. Смесь моноазелао- и диазелао-ненасыщенных триглицеридов определяют взвешиванием после выделения их из реакционной смеси. Смешаннокислотные насыщ.— ненасыщ. триглицериды определяют, вычитая из навески образца сумму тринасыщ. и триненасыщен. глицеридов. Приведены ф-лы для подсчета содержания отдельных типов триглицеридов по данным анализа. Г. Молдованская

56183. О производстве масла, содержащего витамин А. I. Влияние количества NaOH при щелочной обработке и степени свежести сырого материала на устойчивость масла. Уно, Токунага (ビタミン油採油法についての檢討.I. 原料鮮度及び苛性ソーダ使用量の差異と.ビタミン油の安定度について. 宇野勉, 德永俊夫), 水產廳,内,海區水產研究所研究報告,Суйсантё, Хоккайдо-ку суйсан кэнкюсё кэнкю хококу, Bull. Hokkaido Reg. Fish. Res. Lab., 1955, № 12, 70—75 (японск.; рез. англ.)

Витамин А (I), содержащийся в печени и внутренностях трески, постепенно разрушается в соответствии со степенью разложения свежего материала, но кол-во I, получаемого из порченного материала, обильнее, чем из свежего, вследствие его способности легко поддаваться щел. обработке, поскольку печень и внутренности частично растворяются при автолизе во время хранения без появления гнилостного или прогорклого запаха. При хранении активность I масла внутренностей снижается больше, чем масла печени. При недостаточном кол-ве NaOH при обработке наблюдается значительное снижение активности I. При хранении качество масла, полученного из разложившегося сырого материала не ниже, чем из свежего, при условии правильно проведенной щел. обработки и достаточной промывки горячей водой для удаления примесей. При накоплении перекисного кислорода при хранении уменьшается активность I. Ю. Вендельштейн

56184. Методы анализа кашалотового жира и его производных. Молдавская С. А., Дмитриева Е. С. (鯨油とその誘導體の分析法. モルダヴスカヤS. A., ドミートリエヴァ E. S.), ソ連經濟輕工業レポート, Сорэн кэйдзай кэйкогё рэпото, 1956, № 8, 65—71 (японск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 10144.

56185. Защита материалов против автоокисления посредством создания продуктов присоединения к ним. Шленк, Санд, Тиллотсон (Stabilization of autoxidizable materials by means of inclusion. Schlenk Hermann, Sand Donald M., Tillotson Jerry Ann.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3587—3590 (англ.)

Приготовлены и охарактеризованы устойчивые к автоокислению аддукты α-декстрина (циклогексаамилозы) (I), β-декстрина (циклогептаамилозы) (II) с линолевой (III), линоленовой (IV) к-тами, метиллинолеатом (V), коричным альдегидом (VI) и пальмитатом витамина А (VII), а также аддукт холеиновой к-ты (VIII) с IV и VII. Аддукты I и II с III, IV и VI требуют очистки, осуществляемой нагреванием в вакууме. Испытание образцов проводили в аппарате Варбурга при 37±0,2°. Для получения аддукта II—III, к нагретому до 70° водно-спирт. р-ру II (8 *г*) добавляли III (1,3 *г*). После 4 час. перемешивания центрифугировали и сушили кристаллы, выход 7,7 *г* (7,3% III); очищ. аддукт II—III содержит 6,9% III. Неизменяемость III в аддукте после испытания доказана превращением III бромированием в тетрабромстеариновую к-ту, т. пл. 115—116,5° (из петр. эф.). Аналогичным методом образуются аддукты II—IV (из 1,6 *г* II и 0,32 *г* IV); и II—V (очищ. образец содержит 10,8% I). После испытания II—IV наличие в нем IV доказано образованием гексабромстеариновой к-ты. Продукт присоединения II—VI получают 16 час. встряхиванием при ~20° смеси 5 *г* II и 0,9 *г* VI в воде. После испытания аддукта VI идентифицирована 2,4-динитрофенилгидразоном, т. пл. 258—259° (из CH_3COOH). Аддукт VIII с IV (с содержанием IV—8,3%) получен через 16 час. при (—5°)—(—10°) из смеси 6,0 *г* VIII и 0,55 *г* IV в абс. спирте, а с VII растворением VIII (1,0 *г*) и VII (0,1 *г*) в абс. спирте и охлаждением (12 час.) до —3° (содержание VIII в аддукте — 10,8%). Приведены кривые поглощения кислорода очищенными и неочищенными аддуктами II—III, II—VI, VIII—IV, VIII—VII по сравнению со свободными III, VI, IV и VII и цифровые данные для аддуктов II—IV и I—II. Г. Молдованская

56186. Стабилизация пищевых животных жиров в процессе вытопки. Симс, Хилфман (Stabilization of edible animal fats during rendering. Sims Rex J., Hilfman Lee), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, 33, № 9, 381—383 (англ.)

Установлен положительный эффект при добавлении 0,01% противоокислителей фенольной группы: бутилоксианизола (I) и бутилокситолуола (II) в процессе вытопки пищевых свиного и говяжьих жиров. Несколько худший результат получался при совместном введении I и II. Пропилгаллат и лимонная к-та, растворенные в пропиленгликоле, не оказывали стабилизирующего действия на жиры, по-видимому, вследствие их большей растворимости в воде. При дезодорации свиного жира в течение 4 час. при 220° и давл. 1 *мм* I и II почти полностью разрушались. В. Мазюкевич

56187. Стабилизация жиров и масел 2,4,5-триоксибензойной кислотой. Белл, Ноулк, Толструп (Stabilization of fats and oils with 2,4,5-trihydroxybenzoic acid. Bell Alan, Knowles M. B.,

Tholstrup Clarence E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739066, 20.03.56

Патентуются в качестве антиоксидантов для стабилизации жиров, масел, каротина и других в-в, а также минер. масел 2,4,5-триоксибензойная к-та и смеси ее с синергистами (лимонная, винная, фосфорная, аскорбиновая к-ты, пропилгаллат). При употреблении для жиров и масел возможно введение антиоксиданта в виде р-ров в пропиленгликоле и др. Рекомендуемые кол-ва антиоксидантов для введения в жиры и масла 0,0001—1% и синергистов 0,0005—0,1% (по весу). Дана сравнительная характеристика эффективности 2,4,5-триоксибензойной к-ты и наиболее известных антиокислителей. Полученные данные (при введении в свиной жир 0,002% антиоксиданта, в часах, метод активного кислорода): контроль 10, галловая к-та 88, гидрохинон 125, бутилоксианизол 31, пропилгаллат 66, 2,4,5-тригидрооксибензойная к-та 250. Б. Хомутов

56188. Определение токоферола в самоокисленных метиловых эфирах жирных кислот. Липс (Determination of tocopherol in autoxidizing methyl esters of fatty acids. Lips H. J.), J. Amer. Chemists Soc., 1956, **33**, № 9, 426—428 (англ.)

Определение токоферола (I) при высоких конц-иях его проводят следующим образом: помещают 10 *мл* 4%-ного р-ра жира в очищ. петр. эфире (т. кип. 100—120°) в пробирку для центрифугирования, добавляют в пробирку 2 *мл* 80%-ного H_2SO_4, встряхивают 8 мин., центрифугируют и переносят верхний слой в другую пробирку, добавляют туда 5 *мл* 1%-ного р-ра KOH, насыщ. Na_2SO_4, встряхивают смесь 8 мин. и снова центрифугируют. Определяют I в верхнем слое колориметрич. методом. Для определения I спектрофотометрич. методом в пробирку с р-ром жира добавляют 5 *мл* 20%-ного спирт. р-ра пирогаллола и 1 *г* твердого KOH и встряхивают ее 2 часа. Добавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра Na_2SO_4, встряхивают 8 мин., центрифугируют и сливают верхний слой в 25-*мл* мерную колбочку. Мыльный слой дважды экстрагируют свежеперегнанным петр. эфиром и присоединяют к верхнему слою и определяют I при 298 *мμ*. Для определения незначительных кол-в I (<0,002%) к 10 *мл* петр. экстракта добавляют 2 *мл* 2 н. HNO_3 для колич. окисления I в *п*-хинон, смесь встряхивают 2 часа и центрифугируют. Определяют спектр поглощения при 298 и 270 *мμ*. Полученные данные сравнивают со стандартными кривыми, приготовленными окислением известных кол-в I. И. Вольфензон

56189. Изучение летучих веществ, образующихся при самоокислении метилолеата, олеиновой кислоты и *цис*-9-октодекена. Фрич, Детеридж (A study of the volatile compounds produced by the autoxidation of methyl oleate oleic acid, and cis-9-octadecene. Fritsch C. W., Deatherage F. E.), J. Am. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 3, 109—113 (англ.)

Изучен состав летучих в-в, образующихся при самоокислении метилолеата (I), олеиновой к-ты (II) и *цис*-9-октадекена (III). Окислению подвергали I, полученный из смеси метиловых эфиров оливкового масла фракционной дистилляцией и кристаллизацией при низких т-рах с йодным числом (ИЧ) 84,5 и содержащий полиненасыщ. эфиров <0,01%; II, полученная при гидролизе очищ. I, с т. пл. 14—15°, коэф. нейтр-ции 281 и ИЧ 89,1; III, синтезированный из этилолеата с ИЧ 100,2, $n^{30}D$ 1,4424 и d^{30} 0,788. В-ва в кол-ве 10 *г* подвергались окислению при 80° в струе воздуха, который предварительно пропускался через насыщ. H_2SO_4, NaOH, $CaCl_2$. Продукты разложения собирались в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Из водн. фазы продуктов разложения выделены муравьиная и уксусная к-ты, из масляной — кристаллы, обладающие свойствами синтезированной *бис*-(гидрооксигептил)-перекиси. Рассмотрен механизм образования этих к-т при разложении перекисей. И. Вольфензон

56190. Колориметрический метод количественного определения бутилоксианизола в жирах. Кришнамуртхи, Сваминатхан (A colorimetric method for the estimation of butylated hydroxyanisole in fats. Krishnamurthy K., Swaminathan M.), Current Sci., 1956, **25**, № 1, 16—17 (англ.)

Предложен простой способ колич. определения бутилоксианизола (I) в жирах, основанный на окислении I сернокислым железом ($Fe_2(SO_4)_3$), взаимодействии образующегося $FeSO_4$ с $K_3[Fe(CN)_6]$ и оценке интенсивности голубой окраски получившегося комплекса с помощью колориметра. Равные кол-ва стандартного (содержащего 8γ I в 1 *мл* 72%-ного спирта, полученного разбавлением более конц. р-ра) р-ра и экстракта из жира (содержащего 4—30 γ I в 1 *мл*) переносят пипеткой в кюветы колориметра и разбавляют 72%-ным спиртом до объема 10 *мл*, затем прибавляют по 0,5 *мл* р-ра $Fe_2(SO_4)_3$ (приготовленного растворением 0,5 *г* $Fe_2(SO_4)_3$ в 100 *мл* 1 н. H_2SO_4) и по 0,5 *мл* р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ (приготовленного растворением 0,2 *г* $K_3(Fe(CN)_6)$ в 100 *мл* дистил. воды), смешивают и оставляют в темноте. Через 15 мин. производят измерение. Установлено, что между кол-вом I и интенсивностью окраски существует линейное соотношение. Н. Любошиц

56191. Влияние изменения температуры в складах на качество свиного жира при хранении. Оплеталова (Vliv změny skladovací teploty během úchovy na jakost vepřového sádla. Opletalová Ludmila), Prumysl potravin, 1956, **7**, № 11, 504—509 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Исследовано влияние изменения т-ры при хранении свиного жира на его качество. Опыты проводили на двух партиях жира в течение 15 месяцев с изменением температурного режима в первые шесть месяцев хранения. Исследуемые образцы сохраняли при т-рах: (+1)—(—2°), (—5)—(—11°) и (—16)—(—20°). Контрольные образцы сохраняли в течение всего срока при одной из указанных т-р. Установлено, что хранение при постоянной т-ре ведет к меньшим изменениям жира, чем при колебаниях температурного режима. Ю. Ромаков

56192. Методика определения перекисного числа жиров. 1 сообщение. Сравнение некоторых методов; их статистическая оценка и предложение новой модификации йодометрического метода. Седлачек, Рыбин, Тиха, Раб, Бартоничек (Metodika ke stanoveni, peroxydoveho cisla tukû. 1. sdělení: Porovnání nekterých metod, jejich statistické zhodnocení a navrh nové modifikace jodometircke metody. Sedláček B., Rybin R., Ticha A., Raab J. M., Bartoniček M.), Českosl. hyg., 1956, **1**, № 5, 252—260 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описана методика йодометрич. определения перекисного числа в среде инертного газа при нагревании. Колба для выполнения р-ции должна быть соединена шлифом с обратным холодильником, закрытым затвором Бунзена. Смесь CH_3COOH и хлороформа приготовляется следующим образом: CH_3COOH и хлороформ берут в соотношении 2 : 1 по объему; к смеси, которая по предположению должна быть израсходована в течение одного дня, добавляют по 0,5 *мл* 0,2%-ного р-ра йода в хлороформе до тех пор, пока при глухих опытах на титрование не потребуется 0,2—0,5 *мл* 0,002 н. тиосульфата натрия. Эта смесь хранится в темноте. Добавление этой смеси рекомендовано производить из автоматич. бюретки, создавая избыточное давление углекислотой. Вода для анализа готовится следующим образом: к 300 *мл* дистил. воды добавляют 10 *мл* 4%-ного р-ра крахмала и из бюретки ~0,002 н. р-р йода до появления слабого синеватого оттенка. Ход анализа:

в колбу прибора помещают навеску анализируемого жира (~1 *г*), добавляют 25 *мл* приготовленной смеси CH_3COOH и хлороформа, 2 *г* $NaHCO_3$ и после перемешивания 1 *мл* насыщ. водн. р-ра KJ. Колбу закрывают обратным холодильником и перемешивают 1 мин. Нагревают при перемешивании 1 мин., затем охлаждают в смеси воды и льда 30 сек., добавляют 30 *мл* приготовленной дистил. воды и титруют 0,002 н. тиосульфатом натрия. Определение необходимо проводить всегда трижды при одновременном проведении глухого опыта. Б. Хомутов

56193. О роли перманганата при ускорении окисления парафина кислородом воздуха. Тютюнников Б. Н., Перченко А. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 7, 20—23

Описаны результаты опытов, выполненных с целью выяснения роли $KMnO_4$ при ускорении окисления парафина кислородом воздуха и возможности замены $KMnO_4$ окислами марганца. Показано, что ускорение окисления парафина кислородом воздуха после обработки его $KMnO_4$ зависит от окислов марганца, возникающих из $KMnO_4$. Возможна замена $KMnO_4$ тонко диспергированными окислами Mn, получающимися в качестве отходов в произ-ве аскорбиновой к-ты. Н. Вольфензон

56194. Оценка методов производства химически чистого глицерина. Келлер, Майклсон, Пейн (An evaluation of methods for production of C. P. glycerine. Keller Harold W., Michalson Arthur R., Payne A. D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 10, 435—437 (англ.)

При очистке глицериновых р-ров путем ионообмена и исключения ионов получается глицерин высшего качества и с миним. потерями (<1,5%). Ф. Неволин

56195. Сравнительное изучение пищевого значения термически окисленных масел. Джонсон, Сакураги, Куммеров (A comparative study of the nutritive value of thermally oxidized oils. Johnson Ogden C., Sakuragi Taketami, Kummerow Fred A.), J. Amer. Oil Chemists, Soc., 1956, **33**, № 10, 433—435 (англ.)

Исследовали влияние нагревания в присутствии воздуха, в пределах т-р, встречающихся в процессе жарения, на пищевые свойства кукурузного масла, маргариновой основы (гидрогенизированного растительного масла) и молочного жира. Обработку образцов (по 1500 *г* каждого масла) производили в стальных чашках емк. 5 *л* в течение 24 час. при непрерывном перемешивании и барботаже воздухом (100 *мл* в 1 мин.) при 200±10°. Во всех образцах отмечено возрастание кислотного и перекисного чисел и понижение йодного числа, появление красноватой окраски и специфич. запаха. Опыты по установлению пищевой ценности термически окисленных масел производили на крысах, которым скармливали пищу, содержащую 20% жира и 31% белка. Установлено, что стойкость пищевых масел понижается при повышении степени их непредельности. Окисленный в указанных условиях молочный жир не производил заметного подавления развития животных, маргариновая основа проявляла слабо депрессирующее действие, в то время как окисленное кукурузное масло сильно подавляло развитие животных. Влияние термически окисленных масел не было остаточным и проходило с переводом животных на нормальный рацион. Проявление подавляющего влияния на развитие животных авторы рассматривают как составное действие, проявляющееся в раздражении пищевого тракта (диаррея) и возможно в ингибировании ферментов и разрушении витаминов. Б. Хомутов

56196. Гидрированный ланолин. Файо (Hydrogenated lanolin. Fayaud Adrian), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **68**, № 4, 48 (англ.)

Описаны фармацевтич. и хим. свойства гидрированного ланолина (ланоцерина). Н. Любошиц

56197. К вопросу испытания дезинфицирующих восков для полов. Грюн, Дамм (Vorschlag zur Prüfung desinfizierender Bohnerwachse. Grün L., Damm H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 1, 3—5 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсужден вопрос об актуальности разработки единых методов исследования дезинфицирующих восков для полов. Приведены специфич. требования, которым должна удовлетворять продукция. Указано, что бактерицидность воска должна испытываться на бактериях: *Micrococcus piog-aur.*, *Bacterium coli*, *Bacterium proteus* и на кислотных палочках: *Mucobacterium tuberculosis*. Подробно изложена рабочая методика бактериологич. испытания воска и испытания на длительность его дезинфицирующего действия (24 часа после натирания пола). Применение этой методики обеспечивает воспроизводимость результатов анализа и надежное суждение о качестве продукции. Г. Шураев

56198. Ионогенные и неионогенные эмульгаторы для восковых дисперсий. Маркс (Ionogene oder hichtionogene Emulgatoren für Wachs-Dispersionen? Marx Ernst Ludwig), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 25, 751—752 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечено, что выбор типа эмульгатора зависит от вида воска, а также от ассортимента добавок и практически разрешается испытанием готовой эмульсии на стабильность и качество образующейся пленки. В отдельных случаях, применение смеси из ионогенных и неионогенних эмульгаторов придает эмульсии высокую стабильность. Приведены данные испытания на стабильность эмульсий из карнаубского воска на ионогенном оленноморфолиновом эмульгаторе с добавлением водн. эмульсии шеллака. Н. Гарденин

56199. Этилцеллюлоза в смеси с восками и жирами. Торичелли (La ethil-cellulosa in miscela con cere e grassi. Torricelli G.), Ind. vernice, 1956, **10**, № 10, 253—255 (итал.)

Приведены данные о физ. свойствах и совместимости этилцеллюлозы с различными восками, жирами и некоторыми природными смолами (для применения в бумажном, текстильном и других произ-вах). Л. Фрейдкин

56200. Специальные мыла в США. Швейсхеймер (Spezialseifen in USA. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 9, 244 (нем.)

Приведены данные о произ-ве в США спец. мыл и санитарных средств. Г. Шураев

56201. Производство белого туалетного мыла, сущность отбелки жиров. Вебер (Herstellung einer weißen Feinseife, Wesen der Fettbleiche. Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 1, 1—2; № 2, 31; № 5, 109 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для произ-ва белого туалетного мыла рекомендуется говяжий жир, кокосовое, пальмовое, оливковое, касторовое масла, стеарин и олеиновая к-та, полученная из говяжьего и костного жиров или из пальмового масла. Для отбелки этого сырья рекомендовано применение 80%-ного $NaClO_2$ или при нейтр. жире, жирных к-тах 30%-ной H_2O_2. Отмечено увеличение солей при отбелке жиров $K_2S_2O_8$. Для уменьшения солей рекомендуется отбеливать мыльный клей. Указаны оптим. условия ведения процесса омыления, высаливания и получения миним. неомыленного жира. Приведен состав мыльной основы при 12—15% кокосового масла, полученный по этому методу: NaCl 0,26%, свободной NaOH 0,09%, неомыленный жир 0,015%. Готовый кусок мыла свободной NaOH содержал 0,02%. Образцы готового мыла после 7-месячного хранения не изменились. Кроме горячего способа омыления.

описаны полугорячий и холодный, дающие, по мнению автора, хорошие результаты. Для предупреждения появления слабо-желтого оттенка в готовом мыле рекомендуется применение двуокиси титана. Отмечается положительное действие метилцеллюлозы в отношении эластичности, пенистости, глянца и пр. и пермульгина, не портящего цвет мыла. Указывается, что наибольшее значение для качества мыла имеет выбор сырья, фильтрация, отбелка, полнота омыления и чистота щелочи. Метод произ-ва менее важен. Во избежание порчи окраски и потери запаха мыльные обрезки рекомендуется перерабатывать немедленно. Г. Шураев

56202. **Определение жирных кислот в мыле методом центрифугирования.** Журба А. Д., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 1, 27—29

Указано, что определение жирных к-т в мыле методом центрифугирования дает точные результаты, сокращает время анализа и исключает применение эфира. Навеску мыла (4—6 *г*) в стаканчике центрифуги растворяют в кипящей воде, при нагревании (5 мин.) прибавляют 10%-ный р-р H_2SO_4, окрашенный метилоранжем, закрывают стаканчик пробкой, вставляют его в гнездо центрифуги вниз пробкой и центрифугируют (2 мин.), охлаждают и сливают водн. слой. Застывшие у дна стаканчика жирные к-ты промывают дважды дистилл. водой и сушат в вакууме на водяной бане (60°) до прекращения вспенивания (3 мин.). Г. Молдованская

56203. **Поверхностноактивные вещества.** Могхе, Палит (Surface active agents. Moghe V. A., Palit Santi R.), J. Scient. Soc., 1955, 4, 1—6 (англ.)

Обсуждается классификация, основные свойства и области применения поверхностноактивных в-в. Ф. Неволин

56204. **Вторичные алкилсульфаты как моющие средства.** Рабинович А. Ю., Скрипченко Е. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 6, 19—20

Исследовались поверхностноактивные свойства и моющее действие вторичных алкилсульфатов, полученных из олефинов. Водн. р-ры вторичных алкилсульфатов характеризуются вполне удовлетворительными поверхностноактивными свойствами, моющим действием и хорошей устойчивостью в жесткой воде. Ф. Неволин

56205. **Консистенция пастообразных шампуней.** Паттерсон (The consistency of paste cream shampoos. Patterson R. L.), Drug and Cosm. Ind., 1956, 78, № 3, 322—323, 416—418 (англ.)

Приведены соображения относительно влияния т-ры, длительности охлаждения, интенсивности перемешивания смеси реагентов на качество шампуней. Найдено, что оптимальная т-ра охлаждения, которое должно производиться при перемешивании, ~27—30°. При быстром охлаждении получается тонкая блестящая паста, содержащая очень мелкие кристаллы. Медленный рост их в процессе хранения ведет к синерезису. Э. Симановская

56206. **Неионогенные моющие средства, обладающие бактерицидным действием.** Ферлин, Карабинос (Bactericidal nonionic detergents. Ferlin H. J., Karabinos J. V.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1955, 47, 86—88 (англ.)

Озонированные продукты конденсации окиси этилена с талловым маслом, олеиновой к-той и к-тами $C_9—C_{12}$ обладают бактерицидным действием. Для установления причины возникновения бактерицидной способности (действие пеларгоновой к-ты, озона, озонидов или других факторов) приготовлены и исследованы продукты конденсации таллового масла, абиетиновой и олеиновой к-т с окисью этилена, которые подвергались озонированию в течение 15—20 час. В результате проведенных испытаний найдено, что бактерицидное действие обусловлено особой структурой озонидов. При озонировании происходит образование перекисей, которые затем медленно перестраиваются в пеларгоновую и азелаиновую к-ты в случае олеиновой к-ты. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 36195. Ф. Неволин

56207. **Влияние синтетических моющих средств на устойчивость окраски тканей.** Финн (Effects of syndets on colorfastness to washing. Fynn P. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 5, P136 (англ.)

Проведенными опытами показано, что в отношении влияния на окраску тканей нет значительной разницы между нейтр. мылом и синтетич. моющими средствами. Ф. Неволин

56208. **Изучение продуктов совместного действия двуокиси серы и хлора на алифатические углеводороды в ультрафиолетовом свете. VI. Влияние дисульфонатов на поверхностноактивные и моющие свойства моносульфонатов.** Азингер, Эбенедер, Рихтер. **VII. Зависимость поверхностноактивных свойств и моющей способности парафиновых сульфонатов, полученных сульфохлорированием, от длины гидрофобного радикала.** Азингер, Рихтер. **VIII. Зависимость поверхностноактивных свойств и моющей способности 8 теоретически возможных изомеров *н*-гексадекансульфоната от положения сульфогруппы в молекуле.** Азингер, Эккольдт, Рихтер (Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht. VI. Über den Einfluß von Disulfonaten auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten. Asinger Friedrich, Ebeneder Franz, Richter Gerd. VII Über die Abhängigkeit der oberflächenanktiven und waschtechnischen Eigenschaften von über die Sulfochlorierung erhältlichen Paraffinsulfonaten von der Länge des hydrophoben Restes. Asinger Friedrich, Richter Gerd. VIII. Über die Abhängigkeit der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der theoretisch möglichen isomeren *n*-Hexadekan-Sulfonate von der Stellung der Sulfogruppe in der Molekel. Asinger Friedrich, Eckoldt Hans, Richter Gerd), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 4, 203—227, 228—232; 233—242 (нем.)

VI. Смачивающая способность технич. мерзолятов понижается с увеличением глубины сульфохлорирования. Это отрицательно влияет на поверхностноактивные свойства р-ров мерзолятов и на пенообразовательную и моющую способности указанных р-ров. Исследования р-ров синтезированных моносульфоната и дисульфоната с различным положением полярных групп показали, что дисульфонаты обладают худшей смачивающей способностью, чем моносульфонаты; добавление дисульфонатов в кол-ве до 40% к моносульфонату практически не сказывается на его смачивающей способности; на поверхностном натяжении моносульфоната не сказывается добавление к нему 80% дисульфоната, обладающего слабыми поверхностноактивными свойствами. Аналогичное влияние проявляется и в отношении пенообразовательной способности и моющего действия. Приведено описание методов приготовления сульфонатов.

VII. Исследованы поверхностноактивные свойства и моющая способность сульфонатов, полученных из различных фракций углеводородов. Наилучшей смачивающей способностью обладают р-ры сульфонатов, полученных из фракций, кипящих в пределах 260—300° (~16 атомов С). Сульфонаты из более высоких и более низких фракций обладают меньшей смачивающей способностью. Лучшей пенообразовательной способностью обладают сульфонаты из фракции, ки-

пящих в пределах 260—280° (~15 атомов С). Обезжиривающие свойства в отношении шерсти в наибольшей степени проявляются у сульфонатов из фракции, кипящей от 260 до 320° (15—18 атомов С). Лучшая моющая способность проявляется у р-ров сульфонатов из высококипящих фракций.

VIII. Исследованы смачивающая, пенообразующая, обезжиривающая и моющая способности 8 изомеров *н*-гексадекансульфоната. Смачивающая, обезжиривающая и пенообразовательная способности повышаются по мере перемещения сульфогруппы к центру молекулы. Моющая способность, наоборот, улучшается по мере перемещения сульфогруппы к концу молекулы. Гексадекансульфонат-1 очень плохо растворяется в воде, гексадекансульфонат-2 растворяется лучше, остальные изомеры растворяются в воде хорошо. Точно такая же закономерность и при растворении в органич. р-рителях (хлф., дихлорметан, петр. эф., метилэтилкетон, бзл.). Описаны методы приготовления изомеров. Часть V см. РЖХим, 1956, 51027. Ф. Неволин

56209 К. Технология переработки жиров (Учебник для средн. спец. учебн. завед. пищ. пром-сти). 2-е изд., переработ. и доп. Тютюнников Б. Н., Науменко П. В., Товбин И. М., Фаниев Г. Г. М., Пищепромиздат, 1956, 495 стр., илл., 12 р. 60 к.

56210 П. Непрерывнодействующее экстракционное устройство для растительных веществ с подвижным транспортером в трубе. Брунке (Kontinuierlich arbeitende Auslaugevorrichtung für pflanzliche Stoffe mit in einem Rohr verschiebbarem Rechenforderer. Brunke Heinz) [Oppermann & Deichmann]. Пат. ФРГ 943100, 9.05.56

Устройство представляет собой расположенный в трубе подвижной транспортер, снабженный подвижными захватывающими пластинами, которые расположены на транспортере так, что они вращаются вокруг средней горизонтальной оси, на которой закреплены эксцентрично. Упоры расположены сверху и снизу таким образом, что пластины чередуются с верхними и нижними ребрами на упорах и при движении транспортера вперед изменяют направление. Дана схема устройства. Е. Киселева

56211 П. Стабилизация пищевых жиров и масел. Ченисек, Розенуолд (Stabilization of edible fats and oils. Chenicek Joseph A., Rosenwald Robert H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2738281, 13.03.56

Патентуется способ стабилизации пищевых жиров и масел фенольными антиоксидантами (I) в сочетании с вновь предлагаемыми синергистами алкиленполиаминами (II). Из числа фенольных I испытаны: 2-*трет*-бутил-4-метоксифенол; 2-алкил-4-алкооксифенол; 6-*трет*-алкил-5-оксикумаран; 2,2-диметил-6-*трет*-бутил-5-оксикумаран; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; нордигидрогуаретовая к-та и токоферол. Из числа II испытаны: диэтилентриамин, этилендиамин; 3,3'-имино-*бис*-пропиламин, триэтилентриамин, и др. Рекомендуемое кол-во фенольных I 0,0001—1% к весу жира, синергистов II 0,0001—0,5% к весу жира. Патентуется также использование предлагаемых синергистов в сочетании с встречающимися натуральными I в природных жирах (токоферолом и т. д.), а также использование фенольных I и предлагаемых синергистов для смазочных масел, применяемых для смазки пищевых машин (холодильников, измельчающих машин и т. д.). Б. Хомутов

56212 П. Способ стабилизации жиров и жировых веществ. Буржич, Коэн (Způsob stabilisace tuku a tukových látek. Buřič Zdenek, Koen Naftali). Чехосл. пат. 83945, 1.05.55

Патентуется способ стабилизации жиров и жировых в-в добавлением 2,5-диоксифенилакриловой к-ты (I). Методом активного кислорода установлено, что I по своим антиокислительным свойствам превосходит известные стабилизаторы. Эксперим. данные (выражены отношением индукционного периода для жира без антиокислителя ко времени индукционного периода для жира с добавленным антиокислителем): для гидрогенизированного масла арахиса (т. пл. 32—34°) получены следующие данные: 0,025% кофейной к-ты (II) 2,21; 0,025% октилгаллата 4,37; 0,025% додецилгаллата 4,68; 0,025% I 5,46; для жировой основы маргарина: 0,01% II 1,5; 0,001% I 1,63; 0,005% I 2,44; 0,01% II и 0,01 аскорбиновой к-ты (III) 2,75; 0,01% I 3,50; 0,01% I и 0,01% III 5,56; 0,02% I 5,38; для другой партии маргариновой основы: 0,05% смеси (20% бутилгидрооксианизола, 4% лимонной к-ты, 6% пропилгаллата и 70% пропиленгликоля) 1,67; 0,01% II 1,85; 0,01% нордигидрогвайретовой к-ты 1,91; 0,01% I 3,34. Б. Хомутов

56213 П. Способ разделения жирных кислот жиров на твердую фракцию (стеарин) и жидкую фракцию (олеин). Лури, Френа (Procédé de séparation des acides gras du suif en fraction concréte (stéarique) et fluide (oléique). Loury Louis, Frelat Monique, m-me) [Institut des corps gras (Centre Technique Industriel]. Франц. пат 1108722, 17.01.56

Для разделения жирных к-т (ЖК) предложено применять фракционную кристаллизацию их из дихлорэтана (I). Р-р, содержащий 150 ч. олеиновой, 75 ч. пальмитиновой и 50 ч. стеариновой к-т в 100 объемн. ч. I, выдерживают 10—20 час. при —20°, выпавшие кристаллы отфильтровывают или отжимают при той же т-ре. Р-ритель отгоняют острым или глухим паром при 100° и в первом случае отделяют декантацией. Процесс разделения контролируют определением йодных чисел. Приведены также данные, полученные при применении 13 других р-рителей. Применение I дало лучшие результаты. Приведены результаты кристаллизации из нескольких р-рителей при —10, —15 и —20°. Указано, что только I дает при —20° практически колич. разделение. В. Красева

56214 П. Усовершенствованный способ дистилляции промышленного глицерина. Восганянц (Procédé perfectionné de distillation des glycérines industrielles. Vosganiantz J.) [Savonnerie et Manufacture de Produits Chimiques de Port-a-L'Anglais Veuve Breton et R. Steinbach]. Франц. пат. 1101709, 10.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 510 (франц.)]

Обычный технич. глицерин небольшой конц-ии подвергают прямой непрерывной или полунепрерывной дистилляции, ведя ее быстро в течение определенного времени и при надлежащем давлении. Одно из этих двух условий — продолжительность гонки и давление — должно позволять другому изменяться в лучшую сторону. Е. Кабошина

56215 П. Жидкий детергент (Liquid detergent) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 200098, 15.12.55

Патентуется жидкое моющее средство, содержащее 25—75% соединения ф-лы: $R-O-(C_2H_4OH)_nH$ и 75—25% соли амина и сульфокислоты ф-лы $(CH_3)_m$-$C_6H_3(R^1)SO_3H$, где R — одновалентный углеводородный радикал (алкилфенильный радикал, содержащий 14—16 атомов С или сильно разветвленный тридециленовый радикал), R^1— алкильный радикал с 10—14 атомами С, $n = 8-12$ и $m = 1-2$. О. Сладкова

56216 П. Моющие составы (Detergent compositions) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 730572, 25.05.55

Водные р-ры анионактивных детергентов, напр.

высших алкилсульфатов и сульфонатов, густеют при введении в них метилцеллюлозы (I) с содержанием CH_3O-групп ~ 30% и вязкостью ~ 750 *спуаз*, определенной при 20° в 2%-ном водн. р-ре. Конц-ия I в р-ре 0,4—2%. Вязкость р-ров может быть повышена прибавлением соли, напр. хлоридов или сульфатов K, Na или аммония, причем конц-ия соли в р-рах должна быть ≤5% с учетом всех солей, содержащихся в детергенте. Загустевание р-ров может быть достигнуто прибавлением I к р-ру детергента при нагревании смеси до 80—90°, затем смесь охлаждают при перемешивании. Если нужно, процесс повторяют. I можно прибавлять также в виде водн. р-ра. Приведены примеры получения густеющих р-ров детергента, известного под патентным названием «типол». В. Красева

56217 П. Моющее средство (Detergent) [Unilever Ltd]. Австрал. пат. 201127, 29.03.56

Патентуется детергент, содержащий средство против потускнения, которое в гидратной форме дает рентгеновскую спектрограмму, соответствующую приведенной в патенте. О. Сладкова

56218 П. Средство в виде эмульсии для мытья, чистки и обезжиривания металлов (Agent de nettoyage en émulsion pourle décapage et le dégraissage des métaux) [Continentale Parker]. Франц. пат. 1059577, 25.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3728 (нем.)]

Очищающее средство для металлич. поверхностей состоит из воды, р-рителя жиров, к-ты и неионогенного поверхностноактивного эмульгатора общей ф-лы $R(R')N(C_2H_4O)_n$— R'', где R — органич. радикал, содержащий ≥8 атомов C; R' и R'' — органич. радикалы или N; n≥4. R и R' сами могут содержать полиэфирные группы, усиливающие гидрофильные свойства, а также группы, образующиеся при конденсации окиси этилена со спиртами, органич. к-тами, кислыми эфирами, тиоспиртами, сульфокислотами и H_3PO_4. Н. Фрумкина

56219 П. Пастообразные сухие моющие вещества. Шмидт (Knetbares Trockenreinigungsmittel. Schmidt Richard) [Zellstofffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 942885, 9.05.56

Патентуется применение в качестве сухого моющего средства смеси сухих дрожжей в виде порошка или хлопьев и латекса, поливиниловых или полиакриловых соединений (напр.,35 ч. пищевых дрожжей в порошке и 65 ч. 50%-ной дисперсии поливинилацетата) с добавлением консервирующих и бактерицидных в-в (напр., салициловой к-ты, фенола, гвоздичного масла), душистых или лекарственных в-в, а также жиров и (или) масел. Ю. Васильев

56220 П. Приготовление детергентов. Блюментал (Detergent preparations. Blumenthal A.). Англ. пат. 731371, 8.06.55

Патентуется способ получения детергентов фасонной формы (таблетки, бруски и др.), не содержащих мыла. Детергенты рекомендуется готовить с применением связующих в-в, содержащих нормальные высшие твердые алифатич. к-ты, преимущественно стеариновую к-ту, смолу и воскообразные в-ва (в основном, парафин с т. пл. 45—70°). К связывающему в-ву добавляют щел. карбонаты или органич. основу. Образующиеся при этом мыла способствуют диспергированию детергента при смещении его со связывающим в-вом. В состав связывающего в-ва может входить другой эмульгатор. В состав смеси могут быть включены крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, кремневокислый Na и наполнители — карбонат Ca, каолин, глинозем, тальк, окись кремния. Этот способ особенно пригоден для алкиларилсульфонатов, а также для сульфированных жирных спиртов и полифосфатных препаратов. И. Вольфензон

См. также: Растительные жиры 17824Бх. Жиры водных беспозвоночных 17889Бх. Горчичное масло 54545. Продутое льняное масло 56001

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

56221. Технико-химическое Общество бельгийских сахарных заводов.— [Societe technique et chimique de sucrerie de Belgique.—], Sucrerie belge, 1956, 76, № 1, 5—11 (франц.)

Обзор деятельности О-ва за последний год и за 60 лет его существования в области технологии и химии сахарного произ-ва и обзор органа печати о-ва «Бельгийская сахарная промышленность» за 75 лет. Г. Таращанский

56222. Состав свеклы и соков в производственный сезон 1955/56 г. Павлас, Мелоунова-Хёйслерова (Složení řep a šťáv z kampaně 1955/56. Pavlas P., Melounova-Häuslerová O.), Listy cukrovarn.,1956, 72, № 5, 105—111 (чешск.)

Результаты исследования свеклы и соков 90 сахарных з-дов Чехословакии. Е. Шнайдер

56223. Дискуссия о качестве сахара. Загродзкий (Dyskusja nad jakością cukru. Zagrodzki Henryk), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 10, 229—230 (польск.)

Обсуждаются мероприятия, уменьшающие потери сахарного произ-ва (изучение источников потерь, обмен опытом, расширение контакта с н.-и. организациями и др.). Я. Штейнберг

56224. Аэрация буртов свеклы. Яскольский (Die Belüftung von Rubenstapeln. Jaskolski Josef), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 1, 20—23 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены опыты длительного хранения свеклы в буртах при разных условиях аэрации. Наилучшие результаты хранения свеклы получены при достаточной аэрации буртов в течение круглых суток; причем потери веса свеклы составили 3,1%, а при слабой аэрации 6,1%; при хранении без аэрации до 10%; потери сахара за время хранения соответственно: 1,04; 1,85 и 2,94. При аэрации меньшие накопления золы, CaO и вредного азота. Даны рекомендации об установке для аэрации буртов и эскизы расположения системы воздуховодов; приведены технологич. условия и главные помехи при аэрации буртов свеклы. Г. Таращанский

56225. Влияние величины откачки сока на диффузии на экономические результаты работы завода. Вендер (Vliv velikosti odtahu na hospodářské výsledky práce závodu. Vender Milan), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 7, 159—161 (чешск.; рез. русск., нем.)

Экономический расчет показал, что в условиях Чехословакии, при длительности произ-ва 50 суток оптимальная величина откачки сока составляет 100—110% к весу свеклы; при работе 100 суток откачку сока целесообразно несколько увеличить. Е. Шнайдер

56226. Непрерывная диффузия завода Тирлемонтауз. Смет (La diffusion continue de la raffinerie Tirlemontoise. Smet André), Inds. aliment. et agric., 1956, 73, № 12, 877—883 (франц.)

Описаны конструкция и принцип действия ротационной диффузии, представляющей собой измененную конструкцию горизонтальной ротационной диффузии Берже (внутри цилиндра располагается не одноходовой, а двухходовой шнек, шаг которого равен двойному шагу диффузии Берже); при этом число камер внутри барабана не меняется. Путь, проходимый стружкой, и

время прохождения через барабан остается прежним, а путь сока и время его прохождения и соприкосновения со стружкой вдвое короче, так как сок при входе в шнек барабана разделяется на 2 потока, соответственно двум ходам шнека и прохождение каждого потока, составляющего половину общего кол-ва сока, при двухходовом шнеке в 2 раза быстрее. Это ускоряет экстракцию, улучшает качество сока, устраняет его смешивание, удерживает потери сахара на пределе 0,15—0,20%, при откачке 115%, обеспечивает равномерные результаты экстракции, несмотря на колеблющуюся величину перерабатываемой свеклы, сводит неопределенные потери практически к нулю и повышает производительность аппарата до 3500 *т* свеклы в сутки.

Г. Таращанский

56227. Автоматизация откачки сока на диффузионной батарее. Яворовский (Automatyzacja odciągu soku z baterii dyfuzyjnej. Jaworowski Tadeusz), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 9, 209—211 (польск.)

Приведена схема и описана работа устройства для автоматич. регулирования откачки сока и наполнения мерников в зависимости от уд. веса сока.

Я. Штейнберг

56228. Непрерывное фильтрование дефеката на сахарном заводе в Мезёхедьешше. I. Виг (Folytonos mésziszapszürés a Mezöhegyesi Cukorgyarban I. Vigh Albert), Cukoripar, 1956, 9, № 6, 119—123 (венг.)

Кол-во возвращаемого на сатуратор сока определяется по ф-ле: $x = 100(S_m - D_f)/(D_f - S_f)$, где S_m — щелочность сатурированного сока по метилоранжу, S_f — то же по фенолфталеину, D_f — щелочность осветленного сока по фенолфталеину. Фильтруемость и оседание улучшаются при переходе на горячую сатурацию и дальнейшего их улучшения можно добиться при возвращении гущи в сатуратор. Приводятся конструктивные данные об установленных на з-де барабанном фильтре и отстойнике.

Г. Юдкович

56229. Применение русской сатурации в венгерской сахарной промышленности. Яношфи (Az orosz szaturáció alkalmazása a magyar cukoriparban. Jánosfy Kàroly), Cukoripar, 1956, **9**, № 4, 74—77 (венг.)

Обзор. Библ. 3 назв.

Г. Ю.

56230. Уваривание утфеля последнего продукта. Бартошек (Gotowanie cukrzyc ostatniego rzutu. Bartoszek Wł.), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 8, 180 (польск.)

Описан выработанный практикой з-да режим уваривания и кристаллизации 3-го утфеля. Доброкачественность утфеля 77—78,5 ед., конц-ия $\geqslant 95°$ Бр.

Я. Штейнберг

56231. Повышение кислотности и инверсия. Мак-Аллен, Кук, Бомонти (Desarrollo de la acidez y la inversion. McAllep Will R., Cook H. A., Bomonti H. F.), Bol. ofic. Asoc. técn. azucareros Cuba, 1954, **13**, № 1, 19—32 (исп.)

Изучалось повышение конц-ии ионов водорода (КВ) в соке после дефекации и ее влияние на инверсию сахарозы. Скорость увеличения КВ в сахарных соках относительно высока при высоких т-рах и высокой КВ (соответствующей малым значениям pH) и наоборот. С уменьшением начального pH скорость увеличения КВ быстро растет, но это возрастание происходит лишь при уменьшении pH до ~3,5. С повышением т-ры скорость повышения КВ быстро возрастает. Инверсия сахарозы происходит при всех КВ. Ее скорость уменьшается с понижением КВ и т-ры и увеличивается при их уменьшении. Даны графики и примеры вычисления возможной инверсии в зависимости от КВ.

Г. Логинова

56232. Исследование качества очистки сока различных сортов сахарного тростника. Кордовес (Estudio de la calidad de clarificación del jugo de caña de distintas variedades. Cordovez Z. Fernando), Bol. ofic. Asoc. técn. azucareros Cuba, 1954, **13**, № 7, 381—384 (исп.)

Определяли скорость декантации сгущенной суспензии, ее кол-во и цветность осветленных соков различных сортов сахарного тростника в одинаковых условиях. Сок свежего сахарного тростника очищается значительно лучше, чем тростника, подвергавшегося хранению. Обработка соков бентонитом, помимо известкового молока, уменьшает кол-во мути. На качество очистки соков некоторых сортов сахарного тростника (напр., POJ) влияют колебания т-ры при очистке. Сок сахарного тростника со скоростью декантации 5 *см/мин* и более имеет высокое качество очистки, а со скоростью 3 *см/мин* — не является достаточно очищенным.

Г. Логинова

56233. К вопросу о теории непрерывных вакуум-аппаратов. Добжицкий (Przyczynek do teorii warnikow ciągłych. Dobrzycki Jan), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 9, 157—159 (польск.)

Рассмотрен вопрос получения сахара в двух вариантах: с камерами, содержащими одинаковое кол-во кристаллов, и с камерами одинаковой емкости. Дан расчет времени роста кристаллов и общего их числа в камерах. На основании приведенных графиков отмечено, что теоретически возможным является непрерывная варка в однокамерном аппарате. Выведенные математич. зависимости применимы к обоим типам камер.

С. Яворовская

56234. Рафинирование сахара Японии. Яманэ (精糖工業の現勢. 山根武雄), 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 12, 1371—1374 (японск.)

56235. Применение формулы Доуэса — Деккера к филиппинской мелассе. Доминго (Applying the Douwes — Dekker formula to philippine molasses. Domingo Jose P. Sto), Sugar News, 1956, **32**, № 9, 456—461 (англ.)

На основе исследований 150 образцов мелассы, полученной на тростниковосахарных з-дах Явы, предложена ф-ла, позволяющая вычислить доброкачественность (Д) мелассы: Д $= 35{,}886 - 0{,}08088\ x^1 + 0{,}26047\ x^2$, где x^1 — содержание в мелассе инвертного сахара в % к весу несахарозных в-в, а x^2 — содержание сульфатной золы в процентах к весу несахарозных в-в мелассы. Проверка применимости этой ф-лы для вычисления Д мелассы тростниковосахарных з-дов Филиппин по содержанию в ней инвертного сахара и сульфатной золы показала, что ф-ла дает возможность судить о степени истощения мелассы. Сопоставление вычисленной и фактически полученной Д мелассы 14 з-дов Филиппин показало, что разность между Д находится в пределах от —2,70 до +6,45; на величину разности Д влияет, кроме способа работы в продуктовом отделении, также и оборудование, применяемое для варки, кристаллизации и фуговки сахара. Приведены соображения о величине потерь сахара в мелассе из-за повышенной Д против вычисленной по ф-ле.

Г. Бенин

56236. О результатах применения процесса дефекации на сахарных заводах в Натале. Ван-дер-Пол (Further remarks on results with defecation process in Natal. Van der Pol C.), S. Afric. Sugar J., 1956, № 11, 883, 885, 887, 889, 891 (англ.)

Сравнение результатов работы тростниковосахарных з-дов, применяющих при очистке сока дефекационный или сульфодефекационный процесс, показало, что оба процесса дают одинаковые выхода сахара и качество сахара-сырца, но применение только процесса дефекации для очистки сока в сравнении с сульфоде-

фекационным способом дает экономию серы, меньшие затраты на рабочую силу, уменьшение затрат на ремонт оборудования, наряду с простотой осуществления самого процесса дефекации, который легко может быть переведен на автоматич. контроль. Г. Бенин

56237. Влияние низкого содержания клетчатки в тростнике на извлечение сахара. Суэрте (Reaction of low fiber cane towards milling. Suerte Delfin), Sugar News, 1956, **32**, № 9, 462—466 (англ.)

Показано, что низкое содержание клетчатки неблагоприятно отражается на степени извлечения сахара из тростника. Г. Бенин

56238. О методах определения количества сахарозы, содержащейся в карамельной оболочке конфет. Мацелка (Szaloncukor kandiszrétegében lévő szaharóz mennyiségének meghatározási módszerei. Maczelka László), Élelm. ipar, 1956, **10**, № 10—12, 302—305 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Изложены различные модификации метода быстрого колич. определения сахарозы карамельной оболочки. Определяется восстанавливающая способность сахара под действием железосинеродистого калия. Определение требует для выполнения 30—45 мин. и дает погрешность ± 4 *мг/см²*. При определении толщины оболочки по весу отклонения те же. Г. Таращанский

56239. Первая станция фильтрпрессов системы инженера Шарейко. Гуральчик (Pirwsza stacja błotniarek inż. Szarejki. Góralczyk Wiesław), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 8, 176—178 (польск.)

Приведены результаты внедрения фильтрпрессов новой конструкции для фильтрации сока 1-й и 2-й сатурации. При фильтрующей поверхности 115 $м^2$, в течение 4-часового рабочего цикла фильтруется 95—100 $м^3$ сока; расход воды: на промывку 11—13 $м^3$, на гидромеханич. удаление грязи 140—230% ее веса. Я. Штейнберг

56240. Накипь в выпарной станции сахарного завода. Стефанов (Наслоявания в отпарната станция при захароварството. Стефанов Л.), Лека промишленост, 1956, 5, № 11, 21—23 (болг.)

Исследован хим. состав накипи на поверхности нагрева выпарных аппаратов. Указаны причины образования и мероприятия по уменьшению кол-ва накипи. Г. Таращанский

56241. Особенности расчета фундаментов под ротационные диффузионные аппараты. Щеголев В. Н., Сахарная пром-сть, 1956, № 8, 20—24

Практика показала, что существующие конструкции фундаментов под ротационные диффузионные аппараты системы Мандрыко недостаточно надежны и недолговечны. Дается расчет фундамента на прочность. Г. Бенин

56242. Загрязнение паровых котлов смазочным маслом на сахарных заводах. Нагловский, Здаржил (Znečišt ování parnich kotlů v cukrovarech mazacim olejem. Náhlovsky Ct., Zdařil V.), Průmysl. potravin, 1956, 7, № 3, 127—130 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В целях установления причин проникновения в паровые котлы смазочных масел и их отложения на поверхностях нагрева произведены подробные анализы отложившихся осадков и сравнение их с анализами смазочного масла и пеногасителей, применявшихся на сатурации и при выпаривании соков. Сделан вывод, что попадание в питательную воду котлов жирных загрязнений может быть объяснено качеством масла, образованием металлич. мыльных соединений, попаданием из сока гуминовых к-т (с поверхности плохо отмытой свеклы) и от эмульсий пеногасителей. Для предохранения рекомендуется введение строгого учета расхода цилиндрового масла по каждой паровой машине, не допуская перерасхода и учет повторно используемого масла из маслоотделителей. Важно пропускать конденсат, направляемый на питание котлов, через совершенный отделитель, для всех нежелательных примесей, а также установить миним. нормы расхода пеногасителей, применяемых на сатурации и выпарных аппаратах. Н. Баканов

56243. Безавтоматная схема отвода и сбора конденсатов. Вайсман М. Л., Сахарная пром-сть, 1956, № 10, 37—42

Описана схема безавтоматного отвода конденсатов, по которой конденсат из пароиспользующих аппаратов отводится непосредственно на сборники, а автоматич. конденсатоотводчики устанавливаются лишь на отводе конденсата из сборника на насос. Детально рассмотрены отдельные узлы схемы (требуемая емкость конденсатных сборников, гидравлич. затворы для ввода конденсата в сборники при переоборудовании существующих схем, требуемая высота установки пароиспользующего аппарата по отношению к сборнику конденсата). Наблюдения, проведенные на ряде з-дов, показали высокую эффективность безавтоматной схемы отвода конденсата. Г. Бенин

56244. Схема автоматического регулирования непрерывности потока сока. Пелетминский (糖汁の連續流送の自動調節裝置・ペレトミンスキ —V. A.), ソ連經濟輕工業レポート, Сорэн кэдзай кэйкогё рэпото, 1956, № 8, 47—53 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 66911.

56245. О наружной оболочке крахмальных зерен. Ульман (Über die äußere Hülle des Stärkekornes. Ulmann M.), Stärke, 1956, 8, № 5, 109—117 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрено большое кол-во работ о структуре крахмальной молекулы и ее хим. и физ. свойствах. Разобраны результаты исследований автора по хим. составу крахмала и установлению наличия оболочек крахмальных зерен. При исследовании использовалась хроматография на колонках с Al_2O_3. Сделан вывод об отсутствии у нативного крахмала специфич. в-ва, образующего оболочку зерна. Оспаривается существование особого в-ва оболочки и у набухающего крахмала, которое Княгиничев выделил растворением крахмального клейстера в 30% р-ре салицилата Na. Методом хроматографии автор устанавливает, что «в-во оболочек» является обычным амилопектином, который в процессе набухания претерпевает хим. изменения и становится не растворимым в салицилате Na. Отмечается, что теория о разрушении предполагаемых оболочек нативного крахмала при помощи HCl или нагреванием их до 150° также не состоятельна; оба эти фактора действуют в основном на амилопектин, вызывая его дезагрегацию, и он, наряду с амилозой, становится растворимым в холодной воде. Н. Баканов

56246. Содержание бактерий в торговых крахмалах. Шпихер (Der Keimgehalt handelsüblicher Stärken. Spicher G.), Stärke, 1956, 8, № 7, 186—187; Lucker — und Süsswaren — Wirtsch., 1957, 10, № 5, 6—8 (нем.)

Исследования 168 торговых образцов кукурузного, картофельного, соргового, рисового и пшеничного крахмалов (К) на содержание в них бактерий и плесневых грибных спор показали, что в различных образцах одного и того же вида К и в отдельных их видах кол-во бактерий изменяется в очень широких пределах. Наименее зараженным является кукурузный К (7 бактерий в 1 *г*); наиболее зараженным оказался рисовый К (до 315 000 бактерий в 1 *г*). Остальные виды К занимают промежуточные места между этими крайними величинами. По заражению плесневыми грибами максим. значения были получены для пшеничного К, вслед за которым следует К сорговый. Высказывается предположение, что бактериальное заражение К происходит как во время технологич. процесса, так и от исходного

сырья. В частности, низкое содержание бактерий в кукурузном К объясняется применением при замочке кукурзы H_2SO_3, дезинфицирующее действие которой подавляет их развитие на верстате з-да. Н. Баканов

56247. **Обезвоживание крахмала. Бжиский** (Odwadnianie krochmalu. Brzyski Władysław), Techn. przem. spozywcz., 1956, 5, № 11, 389—390 (польск.)

Вкратце изложены организационные и технологич. мероприятия, влияющие на снижение влажности поступающего на сушку крахмала, во время которой согласно нормативам влажность снижается с 40 до 20%. Уменьшение первоначальной влажности на 1% экономит 6—7% угля и примерно на столько же увеличивает производительность сушилок. Я. Штейнберг

56248. **О производстве крахмала из кукурузы. Рындак** (O produkcji krochmalu z kukurydzy. Ryndak Zbigniew), Techn. przem spozywcz, 1956, 5, № 4, 141—142 (польск.)

Популярная статья. З. Ф.

56249. **Распространение некоторых передовых методов на заводах крахмала и глюкозы, использующих кукурузу в качестве сырья. Ейнхорн** (Extinderea unor metode avansate in fabricile de amidon-glucoză care folosesc porumb ca materie primă. Einhorn S.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 7, 25—27 (рум.)

Сравниваются технологич. процессы произ-ва крахмала, глюкозы и других продуктов из кукурузы на советском з-де в Беслане (процесс идет при 38—76°, потери 9%) и на з-де «Орезул» в г. Брэила (PHP), где применяется «холодный процесс» и потери достигают 25%. Указаны мероприятия для снижения потерь на первом з-де до 2,5% и рекомендуется изменение некоторого оборудования и технологич. процесса на з-де «Орезул» в сторону его приближения к технологич. процессу Беслановского з-да. А. Марин

56250. **О температуре клейстеризации различных видов крахмала. Сообщение II. Исследование влияния общих, физических и химических факторов на температуру клейстеризации. Кемпф** (Über die Verkleisterungstemperaturen verschiedener Stärkearten. II. Mitt.: Versuche über eine Beeinflussung auf allgemeinem, physikalischen und chemischen Wege. Kempf W.), Brot und Gebäck, 1957, 11, 13—22 (нем.)

Т-ры клейстеризации (ТК) крахмалов определяли: 1) измерением вязкости вискозиметром Оствальда, 2) по светопроницаемости колориметром Ланге и 3) вискографом Брабендера. Установлено, что ТК меняется в зависимости от вида крахмала, а в пределах одного вида от сорта, под действием NaOH и HCl, после обработки $POCl_3$. Конц-ия р-ров крахмала не влияет заметно на ТК. Кратковременное нагревание также не изменяет ТК, при длительном нагревании ТК возрастает. Каждый из примененных методов измерения ТК определяет разные стадии процесса клейстеризации. Сообщение I, см. РЖХим, 1957, 36227. А. Емельянов

56251. **Связь возраста геля крахмала с его сопротивлением к сжатию. Стерлинг** (Relationship of age with strain retardation in a starch gel. Sterling Clarence), Food Res., 1956, 21, № 6, 680—688 (англ.)

Изучены реологич. свойства студней крахмала через 1,2,5,10, 30, 60 дней после их приготовления. Измерена деформация (сжатие) под действием различных нагрузок и остаточная деформация через 20 мин. после удаления нагрузки. С возрастом геля увеличиваются отношение обратимой деформации к общей, модуль упругости и коэф. «вязкости», тогда как полученное в каждом случае сжатие уменьшается. При старении геля понижается так же скорость уменьшения деформации главным образом в течение первых 10 дней. Изученное поведение геля крахмала обязано ретроградации его молекул, ведущей к укреплению решетки геля, вследствие параллельной ассоциации мицелл с течением времени. А. Кононов

56252. **Предопределение цветности промышленной глюкозы после варки.**— (Predetermination de la couleur du glucose industriel apres cuisson.—), Rev. techn. ind. aliment., 1956, 3, № 32, 67, 69, 93 (франц.); Giornale dei pasticcieri e confettieri, 1956, № 2.

Описан лабор. прибор для опытной варки образца глюкозного р-ра, состоящий из конич. колбы, служащей баней из изоамилового спирта, закрывающейся корковой пробкой; через пробку в колбу вставлена пробирка, в которую наливается испытуемый 10%-ный р-р глюкозы и вставляется термометр на 90—160°; прибор снабжен обратным холодильником. После нагрева пробы р-ра глюкозы 15 мин. при 130° определяют цветность по шкале, основанной на интенсивности окраски различных конц-ий смеси р-ров йодата калия N/100 и перманганата калия N/10. В случае несовпадения оттенков цветности глюкозы рекомендуется фильтр, состоящий из р-ра 25 *г* сернокислой меди и 5 *г* сернокислого никеля в 100 *мл* дистил. воды. Метод позволяет заранее определить цветность, какую приобретает после варки не только глюкоза, но и сахароза. Г. Таращанский

56253. **Сравнительные исследования пектинов из яблок и свеклы. Войцехович** (Studia porównawcze nad pektyną jabłkową i buraczaną. Wojciechowicz Maria), Przem. spozywczy, 1956, 10, № 1, 26—29 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучением условий извлечения пектина (I) водой, подкисленной HCl, установлено, что для извлечения I из свеклы требуется более длительное экстрагирование, чем для извлечения I из яблок и при более низком значении pH. Препараты I получали осаждением спиртом. Вязкость 0,5%-ного р-ра I свеклы почти в 10 раз меньше, чем р-ра I яблок. I, извлеченный из свеклы при $< 60°$, обладает желирующей способностью меньшей чем у I из яблок. З. Фабинский

56254. **Определение воды в мёде. Хадорн** (Beitrag zur Wasserbestimmung in Honig. Hadorn H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 3, 200—204 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан новый весовой метод определения воды в мёде, являющийся модернизацией известного вакуумного метода. Спирт. р-р мёда подвергают высушиванию до постоянного веса при 60—70° и 30 *мм* рт. ст. в U-образной трубке, через которую пропускается ток сухого воздуха. Для увеличения поверхности испарения в р-р вводят измельченные и предварительно просушенные глиняные черепки. Метод несколько длителен, но прост в исполнении, дает точно воспроизводимые результаты и может быть рекомендован для арбитражного анализа. Описываются результаты сравнительных испытаний различных методов анализа. Наиболее точным является описанный метод. Простое и быстрое определение может быть осуществлено пикнометрич. и рефрактометрич. методами, дающими хорошо воспроизводимые результаты. Л. Хилькевич

56255. **Вакуум-установка для удаления избытка воды из мёда. Патерсон, Палмер-Джонс** (A vacuum plant for removing excess water from honey. Paterson C. R., Palmer-Jones T.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1954, A36, № 4, 386—400 (англ.)

Описание вакуум-установки для удаления избытка воды из мёда, состоящей из цилиндра с паровой рубашкой, соединенного через трубчатый конденсатор и вакуум-сборник с вакуум-насосом. Мёд накачивают в верх цилиндра и спец. устройство распределяет его по внутренней стенке, по которой мёд стекает вниз, при-

чем из него удаляется 2—3% воды. За 8 час. установка пропускает 2,5 *т* мёда. Мёд не темнеет и вкусовые достоинства улучшаются. Приведены подробные данные обработки 15 сортов мёда. В. Гурни

56256 П. Усовершенствование переработки сахарных соков. Шпильман (Perfectionnement au traitement des jus sucrés. Spillmann Hans J.). Франц. пат. 1109784, 1.02.56

Усовершенствование переработки сахарных соков с целью лучшей очистки после обработки соков ионообменниками-катионами, содержащими аммиак, заключается в дальнейшей обработке негашеной известью, добавляемой в избытке, что позволяет удалить большее число органич. несахаров и лучше обесцветить соки. В частности, при этом процессе, находящиеся в сахарном р-ре ионы щелочи, предварительно замещ. ионами аммиака, частично замещаются ионами Ca, что облегчает дальнейшую переработку соков. Г. Таращанский

56257 П. Метод получения сахара из практически безводных смесей сахаристых и несахаристых веществ, преимущественно для выделения сахара из мелассы. Хаберих, Шлипхаке (Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus praktisch wasserfreien Gemischen von Zucker-Nichtzucker-Stoffen, vorzugsweise zum Entzuckern von Melasse. Haberich Wilhelm, Schliphake Dietrich) [Braunschweigische Maschinenbaunstalt A.-G.]. Пат. ФРГ 948770, 6.09.56

Известные методы выделения сахара из смесей сахаристых и несахаристых в-в отличаются большим расходом CH_3COOH и значительными потерями сахара при промывке его от остатков маточного р-ра. Патентуемый метод состоит и в смешивании высушенной на распылительной или вальцевой сушилке смеси сахаристых и несахаристых в-в с конц. CH_3COOH. Выделенный сахар и растворенные в CH_3COOH несахаристые в-ва разделяют фильтрованием или центрифугированием. Сахар отмывают от маточного р-ра смесью низшего спирта алифатич. ряда с неполярным галоидоуглеводородом. Эта смесь, растворяя CH_3COOH, не осаждает растворенных в ней несахаристых в-в и не растворяет сахар. После промывки маточный р-р в смеси со свежей CH_3COOH возвращают на осаждение сахара. Отношение кол-ва свежей CH_3COOH к возвращаемому маточному р-ру зависит от конц-ии несахаристых в-в в исходной смеси и повышается с ее увеличением. Пример. При смешивании высушенной, безводн. мелассы с 25 вес.% свежей CH_3COOH и 75% вес. маточного р-ра через 5—10 мин. были получены мелкозернистые свободные от примесей кристаллы сахара. После промывки их метиловым спиртом с 2% хлористого метила получено 90% от содержащегося в мелассе сахара с доброкачественностью 96 ед. М. Старосельская

56258 П. Способ извлечения маннита, ламинарина и альгиновой кислоты из морских водорослей (Process for the extraction of mannitol, laminarin and alginic acid from seaweed) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 727013, 30.03.55

Водоросли *L. cloustons*, *L. digitasa* или *L. saccharina* обрабатывают р-рителем (напр., разб. минер. к-той), извлекающим маннит, неорганич. соли и ламинарин. В случае применения разб. минер. к-ты остаток обрабатывают щелч. р-ром для регенерации альгиновой к-ты, а ламинарин осаждают из кислого р-ра спиртом. Р-р нейтрализуют и выпаривают при пониженном давлении, получая смесь маннита и солей, в которой маннит превращен в водонерастворимое органич. соединение (ацеталь, кеталь или сложный эфир) обработкой алифатич. альдегидом, кетоном или ангидридом к-ты. Нерастворимое соединение освобождают от солей, промывая водой, и расщепляют, напр. гидролизом разб. к-той. Альгиновую к-ту можно регенерировать (из остатка после обработки водорослей р-рителем) гидроокисью или углекислой солью щелоч. металла. Напр., *L. cloustoni* обрабатывают разб. HCl в присутствии формалина. Остаток водорослей отделяют, а из р-ра после стояния осаждают и отделяют ламинарин. Р-р нейтрализуют NaOH, упаривают при пониженном давлении и вязкую массу обрабатывают спиртом для дальнейшего осаждения ламинарина, фукоидина и солей, которые затем отделяют от р-ра. Оставшийся р-р упаривают при пониженном давлении и из остатка выделяют маннит одним из следующих способов: а) смесь маннита и солей добавляют к HCl и паральдегиду для образования триэтилиденманнита, который отфильтровывают и промывают водой, б) смесь обрабатывают безводн. ацетоном и H_2SO_4, нейтрализуют и выпаривают при пониженном давлении, получая триацетонманнит, в) смесь нагревают с уксусным ангидридом и Na-солью уксусной к-ты для получения гексаацетата. Г. Новоселова

56259 П. Растворимый альгиновый продукт (Soluble alginic products) [Alginate Industries, Ltd]. Англ. пат. 724178, 16.02.55

Патентуется способ произ-ва растворимого продукта. Альгинат кальция, содержащий воду, размалывают и смешивают с безводн. трехосновным ортофосфатом щел. металла (напр., Na_3PO_4); полученную пасту, содержащую $Ca_3(PO_4)_2$, воду и растворимый альгинат, сушат, размалывают и просевают. Полученный продукт легко растворяется в воде с образованием прозрачного р-ра, содержащего суспендированный $Ca_3(PO_4)_2$. Продукт в смеси с сахаром также хорошо растворим в воде. Г. Новоселова

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

56260. Новые продукты бродильной промышленности. Хастингс (New products of the fermentation industry. Hastings J. J. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 10, 274—279 (англ.)

Обзор методов промышленного применения микроорганизмов, составленный в связи с 75-летием о-ва хим. промышленности (Англия). А. Е.

56261. Использование мелассы. Хиксон (Other molasses uses. Hickson John L.), Sugar J., 1956, 19, № 4, 30—32 (англ.)

Краткий обзор по использованию мелассы для произ-ва пищевых и кормовых дрожжей, этилового спирта, лимонной и итаконовой к-т, ацетона и бутанола и др. Библ. 17 назв. Г. Бенин

56262. Оценка качественных признаков дрожжей с помощью графического метода определения вероятности. Хенгст, Коблинский, Коблинский (Die Auswertung qualitativer Hefemerkmale mit Hilfe des binomialen Wahrscheinlichkeitspapiers. Hengst M., Koblinsky G., Koblinsky Ch.), Brauerei, 1956, 10, № 101—102, 687—688 (нем.)

При определении соотношения почкующихся и непочкующихся дрожжевых клеток, представляющего вероятность этого показателя оценки дрожжей, можно пользоваться специально разграфленной бумагой, облегчающей подсчеты. А. Емельянов

56263. Вопросы современной технологии производства хлебопекарных дрожжей. Сато (最近におけるパン酵母製造に關する諸問題. 佐藤友太郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 8, A86 — A89 (японск.)

В произ-ве дрожжей в Японии используют патоку, солод, рисовые отруби и другие продукты. Рассмотрены вопросы качества дрожжей при различных способах аэрации и методах сушки дрожжей. Дается краткое описание аппаратов и оборудования. Ким Су Ен

56264. Производство спирта из дефектного картофеля. Паленский (Zpracování vadných brambor na líh. Pálenský J.), Kvasný průmysl., 1955, **1**, № 11, 253—255 (чешск.; рез. русск.)

Обсуждены мероприятия по предотвращению сверхнормативных потерь. Г. Ошмян

56265. Образование пены и отделение дрожжевой закваски при производстве сакэ. Цукахара (酵母の發泡と酒母の分けに就て.塚原寅次), 日本釀造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1954, **49**, № 12, 551—553 (японск.)

Популярная статья о свойствах дрожжей, применении их при изготовлении сакэ и регулировании брожения в произ-ве сакэ. Ким Су Ен

56266. Изучение несбраживающихся сахаров. X. Несбраживающиеся дисахариды сакэ и экстракта койи. 2. Мацуда, Асо (非醱酵性糖に關する研究. 第10報. 清酒及び米麴汁中の Unfermentable Disaccharides. II. Jsomaltose 及び Sakebiose の分離. 松田和雄, 麻生清), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Fesment Technol., 1954,**32**, № 10, 399—402 (япон.; рез. англ.)

Проведено фракционирование сахаров из гидролизата рисовой койи хроматографией на угольной колонке. Сахара в элюате определены методом хроматографии на бумаге. В виде кристаллич. октаацетатов выделены изомальтоза, сакебиоза и мальтоза. Свойства нового дисахарида — сакебиозы дают возможность предполагать, что это 3-0-*α*-*d*-глюкопиранозил-*d*-глюкопираноза. Часть IX см. РЖХим, 1957, 53181. В. Гурни

56267. Изучение изменения сахаров в сакэ тройной крепости. Цуяма, Такахаси (三倍增釀酒の糖成分變化に關する研究. 津山英夫, 高橋是), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1955, **33**, № 2, 87—93 (японск.; рез. англ.)

Изучено изменение сахаров в сакэ тройной крепости, полученного добавлением глюкозы, спирта и органич. к-ты к суслу. В. Г.

56268. Термическая обработка коньячного спирта. Деков, Цаков (Тратаря термикэ а спиртулуй де коньяк. Деков Людмил, Цаков Димитр), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 1, 46—49 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 1, 45—47

Обработка коньячного дистиллата в течение 10—15 дней при 39—75° значительно ускоряет процесс созревания коньячных спиртов и улучшает их качество. При обработке в присутствии O_2 кол-во альдегидов и летучих эфиров увеличивается вдвое по сравнению с контролем. При ограниченном доступе воздуха процессы замедляются. Г. Новоселова

56269. Определение порогов и минимальной разницы концентраций различных составных частей вина. II. Сладость. Действие этилового спирта, органических кислот и таннина. Берг, Филипелло, Хинрейнер, Уэбб (Evaluation of thresholds and minimum difference concentrations for various constituents of wines. II. Sweetness: The effect of ethyl alcohol, organic acids and tannin. Berg H. W., Filipello F., Hinreiner Elly, Webb A. D.), Food Technol., 1955, **9**, № 3, 138—140 (англ.)

Изучалось изменение порога ощущения сладости и минимально обнаруживаемой разницы в содержании сахара (МРС) при конц-ии сахара 0,1, 5, 10, и 15% в р-рах: водн., спиртоводн. 10 и 15% крепости, кислото-водн., спирто-кислото-водн. а также с добавлением 0,1% таннина. В состав кислото-водных р-ров вошли основные к-ты вин: молочная, янтарная, яблочная и виннокаменная. Установлено, что во всех случаях МРС возрастает с повышением содержания сахара в р-ре. Изменение pH р-ра от 2,55 до 3,40 не влияет на МРС. Действие к-т сказывается, по-видимому, только на повышении МРС при 0% конц-ии сахара в р-ре. Спирт и таннин способствуют повышению МРС, особенно при повышенных конц-иях сахара р-ра. Спирт усиливает, а к-ты уменьшают ощущение сладости., Разные конц-ии сахара показали одинаковую степень сладости в р-рах: 10% — для водн., 8% — для спиртоводных, крепостью 10%, 7% — для спиртоводн., крепостью 20%, 16% — для кислото-водн. при pH 3,40 и 17% при pH 3,00, и, наконец, 12% сахара в р-рах с 10% спирта и pH 3,40. Найдена прямолинейная зависимость изменения МРС от конц-ии сахара в р-ре. Часть I см. РЖХим, 1957, 25220. Г. Ошмян

56270. Пивоварение. Уитли (Brewing. Whitley W. A.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 1, 20—23 (англ.)

Обзор вопросов пивоваренного произ-ва в Англии за 1956 г. А. Е.

56271. Селекция пивоваренного ячменя. Вильямс (La sélection d'une orge de brasserie. Williams D. O.), Fermentatio, 1956, № 5, 236—252 (франц.)

Обзор селекционных работ по пивоваренному ячменю, проведенных в Англии, Ирландии и Скандинавских странах с 1900 г., с указанием сортов и их характерных признаков. Приведены данные по урожайности, экстрактивности, содержания N и выходу экстракта. В. Платонова

56272. Об аминокислотном составе белков пивоваренных ячменей в зависимости от сорта и района произрастания. Постель (Ueber die Zusammensetzung des Eiweißes der Braugerste an Aminosäuren in Abhängigkeit von Sorte und Standortbedingungen. Postel W.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1957, **10**, № 1, 3—10 (нем.)

Исследовано влияние сорта и района произрастания пивоваренных ячменей на общее содержание белковых в-в ($N \times 6{,}25$) и кол-во 11 аминокислот: валина, лейцина, изолейцина, треонина, аргинина, гистидина, лизина, фенилаланина, триптофана, метионина и цистина. Определение аминокислот произведено микробиологич. методом. Установлена зависимость общего содержания белков от района произрастания, в особенности от климатич. условий, и от сортовых особенностей ячменя; влияние сорта в большей или меньшей степени перекрывается условиями произрастания. В аминокислотном составе белков найдены значительные различия в зависимости от места произрастания ячменей, особенно под влиянием климата. Показано соотношение величины общего содержания белков с его аминокислотным составом. С увеличением общего кол-ва белков в ячмене уменьшается содержание в нем лизина, треонина, валина, аргинина и гистидина. Кол-во метионина и цистина снижается в недостаточно выраженной степени. Фенилаланин является единственной к-той, содержание которой возрастает с увеличением кол-ва белковых в-в. Кол-во триптофана остается постоянным; лейцин и изолейцин не обнаруживают связи с изменениями в содержании белка. Показана специфичность аминокислотного состава ячменей в зависимости от их сорта. А. Емельянов

56273. Определение пригодности ячменя и солода для пивоварения. Кинингер (Ueber die Ermittlung der Brauwerteigenschaften von Gerste und Malz. Kieninger Helmut), Brauwelt, 1956, **B96**, № 5, 53—58 (нем.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к пивоваренному ячменю произ-вом и с.-х. организациями. Приведены фотоснимки микро-солодовни Хим.-технологич. ин-та в Вейенстефане, работающей по токовому принципу, на 36 пробах, с еженедельной производительностью в 1 *кг.* Подробно описаны методы и нормы оценки качества солода на основании определения влажности, «рыхлости» по Брабендеру, разницы экстрактивности в мелком и грубом помоле, степени растворения белка по Кольбаху, по числу Хартонга для затирания при 45° и величине экстрактивности. Для всех этих показателей разработана шкала балльной оценки. Рекомендуется качество солода характеризовать по сумме баллов указанных шести показателей. Л. Шмидт

56274. **Об оценке качества солода. Гаек** (Zur Beurteilung des Malzes. Hajek Th.), Brauwelt, 1956, **B96,** № 86, 1543—1546 (нем.)

Краткий обзор существующих методов. П. Б.

56275. **Об определении показателей пивоваренных качеств ячменя. Сташко С. П.,** Информ. бюл. Гос. комис. по сортоиспыт. с.-х. культур при М-ве с. х. СССР, 1957, № 3, 29—32

Приводится описание методов определения прорастаемости и энергии прорастания ячменя, в частности для установления причин пониженной прорастаемости, а также способов определения выравненности и пленчатости зерна. А. Емельянов

56276. **Метод микросоложения для испытания проб. Баназик, Мир, Харрис** (A micro-malting method for nursery samples. Part I. Apparatus and development of the method. Banasik O. J., Myhre David., Harris R. H.), Brewers' Digest, 1956, **31,** № 1, 50—55 (англ.)

Дано описание с чертежом и фотоснимками лабор. установки для определения пивоваренных качеств ячменя. Применено двуступенчатое высушивание вместо пятиступенчатого. На основании полученных данных признано возможным проводить трехдневное микросоложение. В. Платонова

56277. **Исследование факторов, определяющих качество пивоваренных ячменей. Плюмэ** (Etude des facteurs conditionnant la qualité des orges de brasserie. Plumet H.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, **A6,** № 4, 575—614 (франц.)

Отчет по сортоиспытанию ячменей на пригодность их для пивоварения. Исследовалась связь основных составных частей ячменного зерна (белок, экстракт, оболочки) с условиями произрастания, а также влияние на их соотношение сортовых особенностей ячменя. Опыты проводились в Центральном массиве (Франция) с 9 сортами ячменя в 1947 и 7 сортами в 1944—1945 гг. Установлено, что решающее влияние на содержание белка оказывает место произрастания, особенно климат; все факторы, обусловливающие быстрое созревание, вызывают повышение белка и соответственно понижают содержание экстракта. Меньшее влияние на кол-во белка оказывает сорт ячменя. Содержание оболочки и экстракта в ячмене является наследственным признаком, однако и здесь сказывается значение среды. Ячмени особо высокого качества получены на почвах базальтовых плато Верхней Луары в сочетании с постоянным климатом, благоприятным для вегетации и созревания. Для получения постоянных высоких урожаев пивоваренного ячменя необходима адаптация к местным условиям сортов ячменя, перенесенных из других районов. Библ. 27 назв. В. Платонова

56278. **Влияние различных факторов на выход и качество солода. Кунради** (De invloed van verschillende factoren op het moutrendement en op de kwaliteit van het mout. Coenradie J.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1956—1957, **16,** № 3, 98—108 (флам; рез. англ., франц., исп.)

Увеличение выходов солода без ухудшения его качества получено при повышении т-ры до 16° к началу прорастания ячменя и в опытах с проращиванием в атмосфере CO_2 на 5—6 день после нормального проращивания. А. Емельянов

56279. **Об усовершенствовании солодосушилок в Чехословакии. Ружичка** (Vývoj sladovnických hvozdů v Československu. Růžička M.), Kvasný průmysl, 1955, **1,** № 9, 195—197 (чешск.; рез. русск., нем.)

Анализ работы различных типов солодосушилок. Уточнены требования, предъявляемые к высокопроизводительным сушилкам. Наиболее совершенной признана конструкция максимально механизированной двухъярусной сушилки с естественной тягой. Е. Шнайдер

56280. **Исследования химических изменений хмеля при хранении. Гудкоп** (Enige onderzoekingen betreffende het bewaren van hop. Goedkoop W.), Internat. tijdschr. brouw en mout., 1956—1957, **16,** № 2, 41—59 (флам.; рез. англ., франц.)

Исследовалась связь между содержанием мирцена (I) и уменьшением кол-ва α-горьких к-т (II) в хмеле (X) при хранении в течение 9 месяцев при 0°. Опыты, проведенные с 9 различными образцами X урожая 1952 г., установили ясно выраженную связь между содержанием низкокипящей фракции масла X и уменьшением **II**. Повторные опыты с 21 различными образцами X в 1953 г. не подтвердили этой зависимости. Опыты 1954 г. с 20 различными образцами X снова показали наличие этой связи. По-видимому, кроме **I**, на окисление **II** при хранении X влияют и другие факторы. Каталитич. действие β-горьких к-т не подтвердилось. А. Емельянов

56281. **О дозировании хмеля. Салач, Котрла, Ванчура** (Průzkum nejvhodnějšího dávkování chmele. Salač V., Kotrlá M., Vančura M.), Kvasný průmysl, 1975, 1, № 11, 258 (чешск.)

В результате экспериментов установлено, что из хмеля переходят в сусло ~20% фуранogenных в-в; длительная варка охмеленного сусла нежелательна, предпочтительнее 3-кратное дозирование хмеля, при котором достигается более полное экстрагирование горьких в-в и таннинов. Лучшие результаты получены при варке пива с мягкой водой, в жесткой воде магниевые соли должны преобладать над кальциевыми. А. Адамец

56282. **О применении хмелевых эссенций. Вагнер** (L'essenza tedesca di luppolo. Wagner Alfred), Riv. ital essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, **38,** № 10, 444—445 (итал.)

Рассматривается вопрос о применении хмелевых эссенций в пивоваренной и косметич. пром-сти. Приведены характеристики чехословацкой и баварской эссенций, которые соответственно показали: d^{15} 0,875, n^{23} D 1,4872, $[\alpha]$ D + 0,5°; d^{15} 0,880, n^{23} D 1,4823, $[\alpha]$ D + 0,5°. Даны рецепты применения эссенций в произ-ве пива. А. Марин

56283. **Определение меди и железа в хмеле. Гудкоп** (De bepaling van koper en ijzer in hop. Goedkoop. W.), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1956—1957, **16,** № 2, 60—65 (флам.; рез. англ., франц.)

5 *г* измельченного хмеля обрабатывают смесью серной и соляной к-т. Для уменьшения потерь применяют пропись Андрьюс и Стрингера (Andrews J., Stringer W. J., J. Inst. Brewing, 1951, **57,** 363). Образующуюся $NOHSO_4$ разрушают $(NH_4)_2SO_4$. После нейтр-ции NH_3 отфильтровывают осадок и определяют Cu дитиооксамидом в присутствии гуммиарабика при pH 3,8. Темно-окрашенное комплексное соединение фотометрируют

при 420 $m\mu$. Осадок на фильтре растворяют H_2SO_4 и нейтрализуют NH_3 при pH 3. После восстановления гидрохиноном содержание Fe определяют с помощью α, α'-дипиридила при pH 3,8 фотометрически при 480 $m\mu$. Максимум окрашивания при нагревании до 70°. Этим методом исследовано 20 образцов хмеля урожая 1954 г. и 26 образцов 1955 г. Найдено высокое содержанием Cu в пробах немецкого, бельгийского и английского хмеля. Содержание Fe 200—500 *мг* в 1 *кг* хмеля. А. Емельянов

56284. **Практические результаты современного изучения дрожжей.** Деврё (Consequences pratiques de nos connaisances actuelles sur les levures. (Resumè). Devreux André), Petit j. brasseur, 1957, **65**, № 2634, 141—144 (франц.)

Обсуждено значение аэрации сусла для размножения пивоваренных дрожжей, вопросы сохранения дрожжей, выбор расы дрожжей в зависимости от способности к флоккуляции. А. Емельянов

56285. **Пиво верхового брожения.** Деврё (Nos bières hautes. Devreux Andre), Petit j. brasseur, 1956, **64**, № 2594, 309—312 (франц.)

Рассмотрены условия произ-ва легких сортов пива и даются советы по улучшению его качества. Начало см. РЖХим, 1956, 79923. В. Платонова

56286. **Из варочного цеха.** Шмидт (Ausdem Sudhaus. Schmidt Hans Joachim), Brauwelt, 1956, **B96**, № 42, 708—710 (нем.)

Приведены показатели сусла при различных приемах его получения (изменение pH, кон-ца коагулируемого белка, соотношения мальтозы и декстринов) и рассмотрены причины низкой степени сбраживания пива. В. Платонова

56287. **Влияние химического состава воды на качество сусла и пива.** Салач, Котрла-Гапалова, Ванчура (Einfluß der chemischen Zusammensethung des Brauwassers auf die Qualität der Würze und des Bieres. Salač V., Kotrla-Hapalovà M., Vančura M.), Brauwissenschaft, 1957, **10**, № 2, 34—35 (нем.; рез. англ.)

Приводятся данные хим. состава 11 образцов воды пивоваренных з-дов с различной общей жесткостью и разной величиной отношения избыточной к постоянной жесткости. Найдено, что соотношение солей Ca к солям Mg (бикарбонатов) и их общего кол-ва к сульфатам и хлоридам обусловливает величину pH воды. Оптимальное соотношение избыточной к постоянной жесткости 1 : 1; общая жесткость имеет меньшее значение. Бикарбонат Mg оказывает более неблагоприятное влияние на качество сусла и пива, чем бикарбонат Ca, однако при большом избытке бикарбоната Mg его влияние незначительно. Отмечена необходимость характеристики постоянной жесткости воды составом анионов, связаных с ионами Ca, что особенно важно в случаях, когда избыточную жесткость воды сравнивают с постоянной. Применение излишне жесткой воды при варке хмеля ведет вследствие повышения pH к повышенному образованию горьких в-в в так называемой молекулярной форме, это ухудшает вкус пива. А. Емельянов

56288. **Современная обработка сусла.** Реннер (Moderne Wurzebehandlung. Renner B.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 104, 1846—1848 (нем.)

Описана обработка сусла, предусматривающая отделение белкового осадка, выпадающего при кипячении с хмелем, и охлаждение осветленного сусла в закрытой установке, состоящей из фильтра, отстойного чана и пластинчатого холодильника, соединенных между собой. Фильтр представляет собой вертикальный котел с внутренними сетками, на которые предварительно наслаивается кизельгур. Схема предусматривает быстрое перекачивание сусла спец. насосом с серво-мотором, управляемым на расстоянии. Скорость прохождения 120—125 *гл* через фильтр 30 мин., через пластинчатый холодильник — 90 мин. Аппаратура, кроме алюминиевого отстойного чана, изготовлена из стали марки V2A. Новая установка дает возможность получать прозрачное и стерильное сусло при быстрой его фильтрации и охлаждении. Отмечаются также уменьшение расхода электроэнергии и экономия производственного помещения. Приводится схема установки. Р. Залманзон

56289. **Автоматическая фильтрация сусла и ее влияние на производительность варочного цеха.** Жюйра (Filtration automatique du moût et son influence sur le rendement en salle de brassage. Juillerat A.), Fermentatio, 1956, № 4, 179—188 (франц.)

Обсуждаются результаты изучения работы новой фильтрационной батареи системы Шматца, известной под названием «автоматич. фильтрации», обеспечивающей получение совершенно прозрачного сусла, с максим. выходом экстракта. Способ основан на различии в уд. весе жидкости, скорость фильтрации которой больше в случае более высокого уд. веса сусла. Описаны опыты получения сусла с автоматич. фильтрацией с учетом выхода экстракта в различные периоды фильтрации. Выход экстракта с первым суслом, плотностью около 18°, был 46,4% (по теории 50%). Плотность последней промывной воды 0,5°. Остающийся крахмал в дробине 0,9%, общие потери не превышали 1,2%. Преимущества данной схемы фильтрации заключаются в быстроте и полном извлечении экстракта солода. Фильтрация проходит более быстро, чем в случае фильтр-пресса, и средняя продолжительность в проведенных многочисленных варках составила 2,25 часа (минимальная — 2,05 часа). На длительность фильтрации оказывает влияние помол, способ затирания, нормальное разрыхление солода. Наблюдалось увеличение выхода экстракта с увеличением скорости фильтрации. Солод короткого ращения неприменим для такого способа фильтрации. В. Платонова

56290. **Трехступенчатое выпадение мути и осветление сусла и пива в процессе пивоварения.** Якоб (Die Dreigliederung der Trübungs-und Klärungsphasen bei der Bierbereitung. Jakob Cottfr), Brauerei, 1956, **10**, № 101—102, 683—686 (нем.)

Выпадение белков во время приготовления пива проходит три фазы: 1) выпадает крупный белковый осадок, образующийся при кипячении сусла с хмелем; 2) выпадает более мелкий, легко осаждающийся при охлаждении с 75 до 5° (в процессе охлаждения сусла и брожения); 3) выпадает мелкий осадок, длительно остающийся во взвешенном состоянии (созревание в лагерном подвале). Для ускорения осветления пива в этой фазе предлагается применение «биостружек» (патентованное средство), увеличивающих поверхность аналогично применявшимся ранее в пивоварении буковым и ореховым стружкам. Р. Залманзон

56291. **О стойкости бутылочного пива.** Хорх (Zur Haltbarkeit des Flaschenbieres. Horch Werner), Brauerei, 1956, **10**, № 85—86, 571—573 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены условия получения стойкого бутылочного пива по стадиям произ-ва. Обсуждены различные способы обработки пива для предупреждения биологич. порчи и окисления при хранении, а также методы наполнения бутылок. Рекомендуется улучшение хим. состава пива путем увеличения содержания CO_2 и осаждения белковых в-в, фильтрации через спец. фильтры, кратковременного нагревания и пастеризации. Обращено особое внимание на санобработку пустых бутылок. А. Емельянов

56292. Получение фильтрационной массы для пивоварения из отходов. Масёр, Крушинский (Otrzymywanie krajowej masy filtracyjnej piwowarskiej w produktów odpadkowych. Masior Stanieslaw, Kruszyński Henryk) Zesz. nauk. Politechn. Lódzkiej, Chemia Spozywcza, 1955, № 1, 61—71 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследованием швейцарской фильтрационной массы (ФМ) для получения исходных данных для местного произ-ва установлено, что она состоит из волокон хлопка с некоторым кол-вом мерсеризованных и мертвых волокон, небольшого кол-ва искусств. волокна и ~2,5% асбеста (А). Продолжительность обезвоживания равна 162 ед. Шоппера — Риглера. Для произ-ва в полутехнич. масштабе применяют 50 *кг* бельевых белых хлопчатобумажных отрезков. Материал с продолжительностью обезвоживания 160 ед. разрезают, размельчают в роллах, просушивают при 50—60°. На пивоваренном з-де массу промывают сначала при 80°, затем при 90° в течение 30 мин. при сильном перемешивании, затем изготовляют фильтрационные кружки. Опыты по фильтрации проводились в пластинчатом фильтре с 16 кружками с фильтрационной поверхностью 3,31 $м^2$ при начальном давл. 1,2 *атм*, конечном 2 *атм*. Оказалось, что ФМ обладает фильтрационной способностью (ФС) ~18,2 *гл/м²/час*. Пиво содержит мелкие волокна и не имеет блеска. Ввиду этого ФМ промывали вторично при добавлении ~1,4% А. Получено прозрачное пиво с надлежащим блеском и хорошей пенистостью. Стойкость фильтрованного лагерного пива 22 дня. ФС массы ~ 12,1 *гл/м²/час*. Во время работы фильтра ФС не понижается. При регенерации ФМ каждый раз применяют прибавку 20—30 *г* А. ФМ после регенерации не темнеет. M. Hulanicka

56293. Об увеличении количества дезинфицирующих средств для пивоваренной промышленности. Корнфельд (Die Zahl der Brauereidesinfektionsmittel vergrößert sich. Kornfeld F.), Brauwelt, 1957, B97, № 25, 420 (нем.)

Амфотерное дезинфицирующее средство Tego 51B не оказывает разъедающего действия на металлы, смолки и лаки, применяемые для аппаратуры пивоваренных з-дов. Особенностью этого препарата является относительно низкое поверхностное натяжение его р-ров. А. Емельянов

56294. Окисление пива. Розье (L'oxydation de la biere. Rosier S.), Petit J. brasseur, 1956, 64, № 2624, 810—813 (франц.)

На основании критич. обзора методов произ-ва стойкого бутылочного пива делается вывод, что наиболее надежным способом, предупреждающим его окисление, является разлив в бутылки на условиях, исключающих поглощение пивом O_2. Предлагается контрольная качеств. проба с восстановленным индиго, окрашивающим пиво в присутствии O_2 в синий цвет, интенсивность которого пропорциональна кол-ву O_2. А. Емельянов

56295. Устранение выливания пены при разливе пива в бутылки. Маренж (La suppression du débordement de mousse au soutirage de la bière. Maringe A.), Petit. j brasseur, 1956, 64, № 2580, 76—80; Brasserie, 1955, 10, № 110, 223—226 (франц.)

Появление пены при бутылочном разливе пива зависит от ослабления противодавления и недостаточно низкой т-ры пива и бутылок, а также от состояния поверхности частей разливной машины. Небольшая шероховатость поверхности, соприкасающейся с пивом, или присутствие в нем взвешенных частиц вызывают выделение пузырьков газа, увеличивающееся со скоростью движения пива. Даются советы по устранению вспенивания пива при разливе. В. Платонова

56296. Значение углекислого газа брожения в предупреждении окисления сусла и пива. Брише (Les gaz carbonique de fermentation, agent protecteur contre les effets d'oxydation dans le mout et la biere. Brische Georg W. A.), Petit j. brasseur, 1956, 64, № 2583, 121—127 (франц.)

Обсуждается вопрос о возможности использования CO_2, образующегося при брожении сусла, в качестве средства против окисления сусла и пива. Приводятся расчеты, схема установки и указания по применению CO_2. А. Е.

56297. Образование мути в пиве. Мендлик (The formation of haze in beer. Mendlik F.), Brewers Digest, 1956, 31, № 11, 48, 50, 52 (англ.)

Обзор современных теорий. А. Емельянов

56298. Коллоидная стойкость пива. Гопкинс (La stabilité colloidale de la biere. Hopkins R. H.), Rev. ferment. et inds aliment., 1956, 11, № 5, 221—226 (франц.)

Обзор современных теорий помутнения пива и способов, предупреждающих образование мути. А. Е.

56299. Эффективность и производительность разлива пива в бутылки. Сьенав (Efficacitè et grand rendement en bouteillerie. Syenave R.), Fermentatio, 1957, № 1, 30—37 (франц.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к разливу: низкая т-ра (1—2°), надлежащее насыщение CO_2, постоянная плотность пива и стерильные условия, уход за машинами, квалификация рабочих, достаточно длительное время налива пива одного сорта в одинаковые бутылки, однородные условия работы. А. Емельянов

56300. Цель и задачи контроля пивоваренного производства. Швабе. (Zweck und Aufgabe der Brauerein-Betriebskontrolle. Schwabe Kurt), Brauerei, 1956, 10, № 8—9, 46—53 (нем.)

Рассматриваются методы техно-хим. контроля ячменя, солода, воды, хмеля и пива, а также вопросы производственного хим. и микробиологич. контроля варочного, бродильного и лагерного цехов пивоваренного з-да. Л. Шмидт

56301. Отчет о работах химической лаборатории. Пюспёк (Bericht über die Arbeiten des chemischen Laboratoriums. Püspök J.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1956, 10, № 3—4, 39—42 (нем.)

Приводятся систематизированные данные анализов ячменя, солода, хмеля, сусла и пива, сделанных Венской лабораторией в 1955 г. А. Емельянов

56302. Определение сернистых соединений от сусла до пива. Клебер, Лампль (Versuche zur Bilanzierung der Schwefelverbindungen von der Würze bis zum Bier. Kleber W., Lamp P.), Brauwissenschaft, 1956, № 3, 66—69 (нем.; рез. англ., франц.)

Установление баланса сернистых соединений проведено на 3 варках светлого и темного пива. Определяли общее содержание S, содержание сульфатной S и по разности органически связанную S. Из общего кол-ва S, содержащейся в пивоваренном сырье, 62% переходит в горячее сусло, 8,8% остается в отстое, 53,5% в начальном сусле и 43,9% в готовом пиве. Сульфатная S, содержащаяся в воде, определена в таком же кол-ве в пиве. Л. Шмидт

56303. О технологическом контроле производства солода и пива. Часть II. Кайзер (Erfahrungen aus mälzerei-und brautechnologischen Betribeskontrollen. II. Teil. Brauerei. Kaiser Alfons), Brauwelt, 1956, B96, № 62, 1056—1058 (нем.)

При переработке плохо растворенных солодов рекомендуется проводить затирание при начальной т-ре затора ⩾ 50°, с медленным повышением до 60°. В дальнейшем делают одну или две отварки. Хмель при кипячении сусла задают в три приема: 1/4 общего кол-ва

в начале кипячения, 1/2 через 1 час и 1/4 за 15—20 мин. до окончания кипячения сусла. Опыты по использованию повышенного кол-ва задаточных дрожжей в главном брожении (1 *л/гл*) дали положительные результаты. Пиво имело хорошую пеностойкость, повышенный градус сбраживания, хороший вкус и аромат. Число генераций дрожжей при этом не должен превышать 6—8, вследствие плохого размножения. Колл. белковая стойкость пива во всех случаях зависит от многих причин. Наиболее доступным средством увеличения ее является интенсивное кипячение сусла с хмелем. Использование кизельгуровых фильтров Бовзера дает хорошие результаты при фильтрации пива. Расход кизельгура на 1 *гл* пива составляет 27—35 *г*. Часть I см. РЖХим, 1957, 36249. П. Буковский

56304. О потерях экстракта при кипячении сусла с хмелем. Шильд, Каммермайер (Zur Frage des Schwindes in der Brauerei. Ein Beitrag zur analytischen Ermittlung des durch die Hopfentreber-Imbibition verursachten Extraktverlustes. Schild E., Kammermayer H.), Brauwissenschaft, 1956, **9**, № 9, 236—243 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается вопрос о методах определения экстракта и сусла в хмелевой дробине. Проведены опытные варки сусла в производственных условиях на 30 *h*-дах. Хмель задавался из расчета 191 *г/гл* сусла. Потери сусла в хмелевой дробине определяли одновременно прямым способом (анализ дробины) и по предложенным для этой цели авторами расчетным ф-лам. Для определения влажности дробины предложена ф-ла: W-(100 — h)/(1,1±0,03), где h — вес. процент экстракта сусла, отпрессованного из хмелевой дробины. Объемные потери сусла в абсолютных величинах определяли по ф-ле: $S_2 = (0{,}91 \pm 0{,}0025)\ Nh/E \cdot s$, где S_2 — объем сусла в литрах, N — вес сырой дробины, E — плотность сусла в процентах, s — уд. вес сусла. Разница в установлении потерь сусла по этой ф-ле и при непосредственном определении достигала 2,75%. Для замены трудоемкого определения веса сырой дробины по указанной ф-ле предложена другая ф-ла по определению потерь сусла в хмелевой дробине: $S_2 = (5{,}5 \pm 1{,}9)\ Hh/E \cdot s$, где H — воздушно-сухой вес заданного хмеля. Точность результатов, полученных по этой ф-ле, несколько ниже, чем при использовании предыдущей. Отнесением абсолютной величины потерь сусла к его общему объему конечные результаты можно выразить в процентах. Приводится подробный вывод указанных ф-л и таблица цифровых результатов определения требуемых показателей, а также расчетных данных на всех стадиях вычислений по ф-лам для всех 30 з-дов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 32895. П. Буковский

56305. О повышении крепости бутылочного пива. Главачек, Клазар (Průzkum nejdůležitějších vlivů a podmínek pro zvýšení trvalivosti 7° lahvového piva. Hlaváček František, Klazar Gaston), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 3, 65—66 (чешск.)

Обсуждаются причины понижения крепости 7° бутылочного пива (дефектное сырье, неправильное осахаривание сусла, инфекция дрожжей, недостатки брожения и укупорки). Регенерация фильтровальной массы, тщательная фильтрация и пастеризация пива, стерилизация оборудования и посуды повышают крепость пива. Б. Адамец

56306. Метод отбора проб дрожжей для пересылки на анализ. Хехт (Die Hefe-Impfbesteck-Methode für Entnahme, Versand und Analysierung biologischer Hefeproben. Hecht Hans), Brauwelt, 1957, **B97**, № 11, 141—144 (нем.)

Предлагается новый прибор для отбора проб дрожжей и пересылки их для анализа в н.-и. станции и ин-ты, состоящий из двух стеклянных трубочек требуемого объема (типа пипеток) с резиновой грушей сверху, вставленных через резиновые пробки в стеклянные цилиндры. В один цилиндр наливают подходящую питательную среду (стерильное охмеленное сусло) с небольшим кол-вом р-ра индикатора и вставляется стеклянная трубочка с отобранной пробой дрожжей. Во второй цилиндр наливают немного стерильной воды для создания необходимой влажности воздуха и также вставляется стеклянная трубочка с пробой дрожжей. Оба цилиндра помещают в термоизолированный деревянный ящик для отправки на анализ. В н.-и. ин-тах пробы дрожжей после вскрытия сразу же подвергают обычному микробиологич. анализу без перевивок на другую среду. Результаты анализа немедленно сообщают отправителю. П. Буковский

56307. Рефрактометрические методы анализа пива. Шильд, Ирганг (Zur refraktometrischen Bieranalyse. Die Entwicklung von Berechnungsformeln für Alkohol und wirklichen Extrakt aus der Refraktionszahl und dem spezifischen Gewicht eines Bieres. Schild E., Irragang G.), Brauwissenschaft, 1957, **10**, № 1, 19—24 (нем.; рез. англ.)

Предложены ф-лы для расчета содержания спирта (A) и действительного экстракта (E), определяемых в пиве рефрактометром: A=0,2965 R — 0,2958 *a* — 0,07; E = 0,1235 R + 0,1260 L + 0,17; для двойного пива: A = 0,2984 R — 0,2984 L — 0,16; E = 0,1174 R + + 0,1301 L + 0,28; где R — рефракция пива, L — уд. вес. По этим ф-лам определены кол-ва A и E в 35 образцах пива сравнительно с классич. дистилляционным методом и установлено хорошее соответствие обоих методов. При рефрактометрич. анализе пива, обработанного адсорбентами белков, содержание начального сусла получается на 0,1% ниже, чем при определении дистилляционным методом. Погрешность рефрактометрич. метода при вычислении A 0,4% (для двойного пива 0,3%), для E 0,1%. Начало см. РЖХим, 1957, 39693. А. Емельянов

56308. Балльная и словесная оценка пива. Махер (Die Bewertung des Bieres nach Punkten und nach Worten. Macher Lorand), Brauwelt, 1957, **B97**, № 23, 373—383 (нем.)

Рассмотрены 3 схемы органолептич. оценки пива. По 1-й (20-балльной) прозрачность оценивают 4, цвет 2, пену 4, запах 2, вкус 8 баллами. Пиво, получившее 17,5—20 баллов, признается очень хорошим, 15—17,5 хорошим, 12,5—15 удовлетворительным и 10—12,5 неудовлетворительным. 2-я схема построена на положительных и отрицательных баллах, определяющих достоинства и недостатки пива и оценке его качества по разности. 3-я схема (50-балльная) оценивает пиво баллами и словами по основным показателям качества (оптич. свойства; внешний вид, цвет, пена; органолептич. свойства — запах, вкус, общая оценка). А. Емельянов

56309. Современные биологические методы заводского контроля в пивоварении. Силвиньи (Moderne biologische Betriebskontrolle. Szilvinyi A.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 40—41, 661—665 (нем.)

Обзор методов микробиологич. анализа, морфологич. и биохим. характеристика микрофлоры, выделенной на селективных питательных средах Difco «Microinoculum». Библ. 47 назв. А. Е.

56310. Применение рефрактометра в лабораториях пивоваренных и солодовенных заводов. Главачек, Калер (Refraktometr v pivovarské a sladařské laboratoři. Hlaváček I., Kahler M.), Kvasný Průmysl., 1955, **1**, № 8, 178—180 (чешск.; рез. русск., нем., англ. франц.)

Описан погружной рефрактометр и его применение для определения содержания экстракта и спирта в пиве. Е. Шнайдер

56311. О предупреждении помутнения бочкового пива в торговой сети. Махер (Biertrübungen beim Fassbierausschank. Macher Lorand), Brauwelt, 1957, B97, № 8, 105—109 (нем.)

Рассмотрены биологич. и физич. источники попадания мути в пиво бочкового розлива: рекомендуется возможно чаще разбирать коммуникации розливных устройств, удалять слизь и отложения пивного камня, тщательно промывать их и дезинфицировать. Для промывания используют содовый р-р с последующим контролем следов щелочи индикаторной бумажкой или по фенолфталеину. Очень хорошим дезинфектором считают 0,2%-ный р-р октозона-R. Для колл.-белковой стабилизации пива рекомендуется сохранять давление при розливе в бочки на постоянном уровне 0,4—0,6 *ати*. П. Буковский

56312. О потерях в пивоваренном производстве. Билек (Výtrata při výrobě piva. Bílek Václav), Kvasný prumysl., 1957, **3**, № 3, 52—54 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Обсуждается вопрос о способе определения потерь экстрактивных в-в при варке сусла. Рассмотрено влияние отбора проб среднего образца солода, допускаемых колебаний при определении экстракта, порядка расчета экстракта и различий в методах определения последнего в лаборатории и в производственной практике. А. Емельянов

56313. О современном состоянии наших знаний об ионообменниках (в пивоваренной промышленности). Кнорр (Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis von Ionenaustauschern. Knorr Fritz), Brauwissenschaft, 1957, **10**, № 3, 67—70 (нем.; рез. англ.)

56314. Отходы пивоваренного производства. Линдеман (Die Nebenprodukte der Brauerei. Lindemann Max), Brauwelt, 1957, **B97**, № 5—6, 53—55 (нем.)

Рассмотрен хим. состав корешков и ростков ячменного солода, пивной дробины, остаточных пивных дрожжей с точки зрения их пищевой и кормовой ценности. П. Буковский

56315. Достижения в виноделии. III. Эймерин (Some recent advances in enology. Amerine Maynard A.), Wines and Vines, 1954, **35**, № 2, 27—30 (англ.)

Обзор. Часть II см. РЖХим, 1957, 49917. Э. Т.

56316. Улучшение качества собранного винограда применением тепловой обработки и сернистого ангидрида. Аршинар (L'amélioration des vendenges par des procédés utilisant la chaleur et l'anhydride sulfureux (suite). Archinard Paul), Progr. agric. et vitic., 1954, **142**, № 31, 67—72 (франц.)

Изучены способы извлечения красящих в-в из кожицы винограда. Лучший способ — нагревание винограда паром до 75—78° в камере с клапаном для выхода воздуха, а также нагревание паром выжимок с последующим настаиванием на них сусла. При обработке паром отсутствует посторонний привкус. Применяемый для той же цели SO_2 может быть полностью удален обработкой паром. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 52973. Н. Простосердова

56317. Обработка вин фитатами. Георгиев (Обработка на виното с фитати. Георгиев Ив.), Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 6, 362—366 (болг.)

Обзор литературы по вопросу обработки вин для удаления Fe чистым фитатом Ca, фитином (Ca и Mg-соль фитиновой к-ты) и другими препаратами, содержащими фитаты (в том числе пшеничными отрубями). Рассмотрен механизм их действия. И. Скурихин

56318. Влияние виноградных болезней на качество вина. Мосашвили Л. А. (ყურძნის დაავადების გავლენა ღვინის ხარისხზე. მოსაშვილი ლ. ა.). სტუდენტთა სამეცნიერო შრომები, საქ. სასოფლო-სამეურნეო ინსტიტუტი, Науч тр. студ. Груз. с.-х. ин-та, 1955, **5**, 164—169 (груз.)

56319. Определение калия в винах осаждением в виде кислого тартрата. Дейбнер, Бенар (Nouvelle technique de dosage du potassium dans les vins par recipitation a l'etat de tartrate acide. Deibner Léonce, Benard Pierre), Ann. falsific. et fraudes, 1955, **48**, № 557, 217—222 (франц.)

Органич. в-ва вина сжигают при 200—250° перекисью водорода и HNO_3. Калий осаждают в виде битартрата из водн. р-ра остатка солей при помощи спирт. р-ра тартрата анилина в присутствии метанола. Осадок промывают метанолом и растворяют в воде, титруют 0,05 н. р-ром KOH. Метод достаточно точен. Длительность определения 7—8 час. Библ. 22 назв. См. РЖХим, 1957, 17573. Н. Простосердова

56320. Окислительно-восстановительный потенциал различных напитков. Ренчлер, Таннер (Potentiels redox des boissons. Rentschler H., Tanner H.), Bull. Office internat. vin, 1956, **29**, № 299, VII Congr. internat. vigne et vin, 396—400 (франц.)

Приводятся результаты измерения rH в красных винах (17,7—22,2), в белых винах (16,9—24,0), в виноградных соках (18,5—21,1), в сладком сусле (16,0—19,0), в яблочном соке (21,4), в различных плодовых винах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 6530. А. Емельянов

56321. О допустимости применения эмульгированных эссенций в производстве лимонадов. Бенк (Ist die Verwendung von Emulsionsessenzen bei der Herstellung von Limonaden zulässig? Benk E.), Riechstoffe und Aromen, 1957, **7**, № 2, 56—57 (нем.)

Эмульгированные эссенции, содержащие терпены, вызывают помутнение лимонадов, не свойственное этим напиткам, а потому их добавление к ним нежелательно. А. Емельянов

56322. Колориметрическое определение содержания железа в вине при помощи ортофенантролина. Колагранде (Determinazione colorimetrica, con ortofenantrolina, del contenuto di ferro nei vini. Colagrande Osvaldo), Riv. viticolt. e enol., 1956, **9**, № 6, 167—172 (итал.)

Разработан метод колич. определения Fe в вине с применением *o*-фенантролина (I), образующего с Fe^{2+} ярко-оранжевое стабильное соединение. Кол-во Fe определяется по интенсивности окраски образующегося соединения с учетом собственной окраски вина. Процесс заключается в восстановлении Fe^{2+} в вине гидрохиноном и последующей р-цией с I при pH 3,5—4,0 достигаемым добавлением цитрата натрия и разб. NH_3. Интенсивность окраски измеряют фотометрически. Определение длится 1—1,5 часа. Н. Славина

56323. Переработка первичных продуков в промышленности безалкогольных напитков. Гантнер (Verarbeitung neuzeitlicher Grundstoffe in der alkoholfreien Getränkeindustrie. Gantner Ferdinand), Internat. Fachzeitschrift Brau-, Garungs- und Kältetechn., 1956, **9**, № 6, 105—108; № 7, 123—124 (нем.)

Рассматриваются свойства и способы переработки цитрусовых плодов и ананаса. Приведены рецептуры безалкогольных напитков. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 2925. Г. Ошмян

56324. Минеральные воды и лимонады. Катс (Les eaux et limonades. Cats Marcel), Petit j. brasseur, 1956, **64**, № 2589, 227—229 (франц.)

Рассмотрены способы насыщения минер. вод CO_2 в связи с их составом. Приведен состав лимонадов и действующие в Бельгии нормативы для их приготовления. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 76648.

Г. Ошмян

56325 К. Контроль производства солода и пива. Дыльковский, Косерёк (Kontrola produkcji słodu i piwa. Dylkowski Władysław, Kosiorek Henryk. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spozywcz., 1957, 120 s., il 6.60 zł). (польск.)

56326 К. Приготовление ячменного пивоваренного солода. Киричек П. Д. М., Пищепромиздат, 1956, 124 стр., илл., 1 р. 80 к.

56327 К. Производство лимонной и яблочной кислоты из листьев хлопчатника и отбросов хлопкоочистительной промышленности. Садыков А. С., Медников А. И., Турулов А. Б., Шкургина Д. А. Ташкент, АН УзССР, 1956, 23 стр., илл.

56328 К. Виноделие. Преобразование вина и способы его обработки. Реберо-Гайон Ж. Перев. с франц. М., Пищепромиздат, 1956, 584 стр., илл., 28 р. 35 к.

56329 К. Производство вина и шампанского. Бонке (Hur man gör vin och champagne. Bonke Andre. Övers. från dansk. Johanneshov, Handboksförl., 1956, 78 s., ill., 7.75 kr.) (шведск.)

56330 Д. Исследование процесса перегонки смеси этиловый спирт — вода в одиночных трубах и многотрубной колонне. Николаев А. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957.

56331 Д. Исследование сырья и продуктов пивоваренного производства по содержанию в них сбраживаемых углеводов и разработка методов их определения. Лернер И. Г. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957

56332 П. Производство дрожжей. Шульц, Свифт (Manufacture of yeast. Schultz Alfred S., Swift Freeman R.) [Standard Brands Inc.]. Пат. США 2717837, 13.09.55

Способ произ-ва хлебопекарных дрожжей улучшенного качества основан на выращивании в аэрируемой питательной среде штамма *S. cerevisiae* Ганзена АТСС № 11795, содержащего глютатиона $\leqslant 5{,}5$ *мг* на 1 *г* сухого в-ва дрожжей и способного к его обмену.

Е. Плевако

56333 П. Усовершенствования в области ректификации и обезвоживания спирта. Марийе (Perfectionnements apportés à la réalisation des appareils de rectification et de déshydratation de l'alcool. Mariller C.). Франц. пат. 1101747, 10.10.55 [Chimie et industrie, 1956, **76**, № 3, 524 (франц.)]

Осаждение гипса в порошкообразном виде обеспечивается нагревом жидкости до кипения перед ее вводом в эпюрационную колонну. Это предотвращает конденсацию паров спирта в жидкости. Нагрев осуществляется с помощью теплообменников и паровым обогревом. Концентрационная колонна устанавливается рядом с эпюрационной, а вываривание флегмы производится на отдельных тарелках, что исключает повышение крепости спирта исходной жидкости и предотвращает образование накипи на тарелках.

Г. Ошмян

56334 П. Усовершенствованный аппарат двойного действия, служащий для получения ректификованного спирта. Марк (Appareil perfectionné á double effet pour l'obtention d'alcool rectifié. Marc Florimond) [Soc. des Etablissements Barbet]. Франц. пат. 1057280, 8.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 82 (франц.)]

Аппарат состоит из двух групп для дистилляции — ректификации, причем в каждой имеются отдельные ввод и вывод очищ. спирта с приспособлением для извлечения примесей. Первая группа находится под небольшим давлением, вторая работает под средним вакуумом, причем для обогрева используется теплота, развивающаяся в результате испарения в головной части колонны, а также тепло барды, выходящей из колонны, работающей под давлением. Н. Сандлер

56335 П. Ячейковый барабан для процентного выделения сортов солода и подобных ему продуктов. Нибур (Zellenrad für Prozentzuteilung von Malzsorten od. dgl. Niebuhr Hermann) [MIAG Müjlenbau und Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948962, 13.09.56

Предложено дозировочное устройство, состоящее из ячейкового барабана, подвижного диска, храпового колеса, задерживающих щеколд, отмеривающего в равные промежутки времени определенные кол-ва солода. Приводится схематич. чертеж устройства.

В. Платонова

56336 П. Способ приготовления солодового охмеленного и подобных ему напитков. Нильссон, Сандегрен (Sätt att framställa medelst humle smaksatta maltdrycker och dylikt. Nilsson T. R., Sandwgren K. E.) [AB Stockholms Bryggerier]. Швед. пат. 150997, 9.08.55

Варку хмеля с суслом производят сначала известным способом без добавления окислителей для растворения присутствующих в сусле комковатых в-в, причем сусло отделяется от твердого остатка хмеля, который затем промывается водой также известным способом. Затем твердый остаток хмеля с находящимися в нем комковатыми образованиями, трудно растворимыми в сусле, обрабатывают водн. р-ром щелочи.

Л. Кондратьева

56337 П. Способ получения азотистых продуктов питания, питательных сред и т. п. Бруннер (Verfahren zur Herstellung von stickstoffreichen Nahrungsmitteln Nährböden u. dgl. Brunner Richard). Пат. ФРГ 941461, 12.04.56

Горький, богатый белками осадок, получаемый в пивоварении при кипячении сусла с хмелем, растворяют 3—7%-ной HCl и кипятят в открытом или закрытом сосуде (напр., при 2,5 *ата*) с одновременным пропусканием или без пропускания воздуха или водяного пара. При получении питательного р-ра для микроорганизмов извлечение и кипячение ведут с H_2SO_4, нейтрализуют аммиаком или магнезией. Способ применим к различным отходам пивоварения, как-то: дробине, солодовым проросткам, дрожжам. Продукты, получающиеся после вышеуказанной обработки и удаления горечи, могут быть использованы для питания людей и животных. Для включения в корм Ca и P нейтр-цию можно проводить фосфатами Ca и P. Осадок, выпадающий при этом способе, может использоваться как удобрение. Напр., для приготовления суповых экстрактов из осадка берут 50 ч. сухого в-ва, добавляют 20 ч. конц. чистой HCl ($d = 1{,}19$), не содержащей Fe, и 90 ч. воды и обрабатывают в автоклаве 3 часа при 2,5 *ата* с периодич. помешиванием. Перед окончанием разложения нейтрализуют содой и фильтруют в горячем состоянии под сильным давлением. Объединенные фильтраты обрабатывают конц. HCl ($d = 1{,}19$). Кипятят 2 часа в открытом котле,

затем осторожно добавляют соды до pH 5—5,5 и выпаривают. В. Никонова

56338 П. Способ получения лимонной кислоты. Швейгер (Sätt vid framställning av citronsyra. Schweiger L. B.) [Miles Lab., Inc.]. Швед. пат. 148545, 25.01.55

Лимонную к-ту получают брожением углеводсодержащего субстрата, при этом питательное азотистое в-во вводится в виде газообразного. Л. Кондратьева

56339 П. Способ обработки сброженного яблочного или грушевого сусла, в частности удаление из них дрожжей. Диканский (Procédé de traitement des mouts fermentés de pommes ou de poires notamment en vue d'en extraire la levure. Dikansky) [Soc. des Alcools du Vexin]. Франц. пат. 1112723, 19.03.56

Для отделения пектина или других колл. в-в от дрожжей молочную или сметаноподобную жидкость, полученную после сепарирования сброженных яблочных и (или) грушевых сусел, промывают водою или щел. р-ром при т-ре смеси 30—40° и pH 5—5,5. Смесь взбалтывают барботированием воздуха, после чего снова сепарируют и промывают после третьего сепарирования. А. Емельянов

56340 П. Способ улучшения вина, аналогичных спиртовых напитков и соков. Хеннинг (Procédé de bonification du vin et des boissons similaires, ainsi que les mouts et autres produits vineux. Henning K.) [Zyma Blaes Akt.-Ges.]. Франц. пат. 1059641, 26.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7338 (нем.)]

Для выделения тяжелых металлов, содержащихся в напитках и вызывающих их помутнение, в особенности Fe, рекомендуется прибавление инозит-кальцийтетра-или-гексафосфата, а также таннина и (или) желатина в равных весовых кол-вах. Н. Простосердова

56341 П. Аппарат для непрерывной перегонки винных осадков и подобных им материалов. Петрич (Apparatus fur the continuous distillation of wine lees and the like materials. Petrich Elso). Пат. США 704742, 22.03.55

Перегонка и одновременное разбавление осадка вина производится в аппарате, представляющем собой в основном закрытый металлич. резервуар с одной или несколькими поперечными перегородками внутри, образующими отдельные камеры. К первой камере примыкает снаружи приспособление для непрерывного питания ее поступающим в обработку материалом; в нем помещается механизм для измельчения поступающего материала. К последней камере примыкает изогнутая (сифонная) трубка, одним концом сообщающаяся с этой камерой; другой открытый конец трубки определяет нормальный уровень жидкости в резервуаре; через эту трубку осуществляется непрерывный выпуск обработанного материала. В каждой перегородке имеются отверстия, обеспечивающие поступление жидкости из первой камеры в последнюю. По крайней мере в одной из камер установлена поперечная перегородка, не достигающая верха и дна резервуара и обеспечивающая проход паров над перегородкой и течение жидкости ниже ее уровня под перегородкой. Кроме того, в аппарате имеется: а) выпускная труба, сообщающаяся с передней камерой для отвода из нее пара, образующегося над жидкостью; б) устройство для впуска в каждую камеру пара, подводимого ниже уровня жидкости; и в) впускная труба для регулируемого подвода воды в переднюю камеру. С. Светов

См. также: Сточные воды пивоваренных з-дов 55246

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

56342. Перспективы пищевой промышленности. Обонн (Le champ d'action de l'avenir dans le domaine de l'industrie alimentaire. Eaubonne Gérard de), Courrier normalis., 1956, 23, № 132, 677—682 (франц.)

56343. Рационализация технологических процессов в пищевой промышленности. Лом (Racionalisace technologických postupu v potravinářském prumyslu. Lom František), Prumysl potravin, 1956, 7, № 11, 485—491 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены результаты исследований по расширению произ-ва молочной к-ты для повышения рентабельности предприятия. А. П.

56344. К вопросу о развитии пищевой промышленности Швеции. Лауритсон (Några utvecklingstendenser inom den svenska industrien för lättförstörbara livsmedel. Lauritzson Tore), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 12, 605—613 (швед.)

56345. Система автоматизированного контроля производственных процессов. Аспроеракас (Instrument system robot-checks process and more. Asproyerakas Minos J.), Food Engng, 1955, 27, № 1, 64—67 (англ.)

В Чикаго установлена новая система автоматизированного контроля работы производственных цехов. Она состоит из поэтажных планов, на которых нанесено точное расположение всех, имеющихся в цехе, машин; хронографа, который служит для записи на диаграмме времени работы каждой машины, и электрощита, от которого производится электропитание всех устройств установки. Каждой машине присвоен номер. Расшифровка диаграммы для 39 машин занимает не более 2-х мин. Приведено детальное описание установки. А. Цыбульский

56346. Необходимые усовершенствования замораживания, хранения и транспортирования замороженных пищевых продуктов. Финнеган (Improvements required in the freezing, storage and distribution of frozen foods. Finnegan W. J.), Food Technol., 1955, 9, № 5, 259—260 (англ.)

Рассмотрены пути предотвращения снижения качества пищевых продуктов в процессе замораживания и холодильного хранения. А. К.

56347. Применение методов глубокого замораживания пищевых продуктов (в Голландии). Наута (De toepassing van het diepvriezen in ons land. Nauta A. J. N.), Electro-technik, 1957, 35, № 4, 81—84 (гол.; рез. англ.)

Обзорная статья. А. П.

56348. Бактериология пищевых продуктов, замороженных после варки. Уэйзер (Bacteriology of precooked frozen foods. Weiser H. H.), J. Milk and Food Technol., 1957, 20, № 2, 33—35 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв. Г. Н.

56349. Порча замороженных пищевых продуктов в период хранения и транспортирования. Схоненс (The deterioration of frozen foods during storage and transport. Schoonens J. G.), Food Inds. S. Africa, 1956, 9, № 8, 37, 39, 41, 43—44 (англ.)

Обзор. Рассматривается необходимость хранения продуктов, подвергнутых глубокому замораживанию, при т-рах ~ —18°, так как продукт, кажущийся замороженным до твердого состояния, может содержать незамороженный сок, подвергающийся порче и вытекающий из продукта. Библ. 20 назв. Г. Малышкина

56350. Ионизирующие излучения. Куприянов (Ionizing radiations. Kuprianoff J.), Milling, 1956, 127, № 23, 656, 658—659, 664 (англ.)

Обзор. Библ. 8 назв. А. К.

56351. Атомная энергия и пищевая промышленность. Маутнер (Atomska energija i prehranbena industria. Mautner Mihailo), Tehnika, 1956, **11**, № 12, 1858—1860 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Обзор по вопросу холодной стерилизации пищевых продуктов. З. Л.

56352. Применение β- и γ-лучей и радиоактивных изотопов в пищевой промышленности. Герман (Die Anwendung der Beta- und Gamma-Strahlen sowie der radioaktiven Isotopen in der Lebensmittelindustrie. Herrmann J.), Lebensmittel-Ind., 1957, **4**, № 3, 82—87 (нем.)

56353. Возможности применения ионизирующих лучей в пищевой промышленности. Шриккер (Möglichkeiten der Anwendung ionisierender Strahlen in der Lebensmittelindustrie. Schricker G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1955, **57**, № 2, 125—131 (нем.)

Обзор работ по применению УФ-, рентгеновых, γ- и β-лучей для консервирования пищевых продуктов. Библ. 44 назв. Г. Шураев

56354. Возможности применения инфракрасных лучей в пищевой и вкусовой промышленности. Юбиц (Die Anwendungsmöglichkeiten des Infrarotverfahrens in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie. Jubitz Werner), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 12, 394—396; 1957, **4**, № 1, 14—15 (нем.)

Обзор литературы по применению ИК-лучей в произ-ве печенья, в хлебопечении, при поджаривании кофе и какао, при термич. обработке мяса и рыбы, в произ-ве сухого молока и творога, для пастеризации молока и плодовых соков, для искусств. старения вин и ликеров, а также перечислены возможные области их применения, еще недостаточно разработанные. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 32935. А. Емельянов

56355. 3-й Международный конгресс по консервной промышленности.— (Le 3-ème Congrès international de la conserve.—), Rev. techn. ind. aliment., 1957, **4**, № 39, 15—18, 69 (франц.)

56356. Консервирование пищевых продуктов в сельских районах. Виллинге Принс-Виссер (Conserveren van levensmiddelen op het platteland food preservation in rural districts. Willinge Prins-Visser C. W.), Meded. Landbouwhogeschool Wageningen, 1956, **56**, № 2, 1—73 (гол.; рез. англ.)

56357. Химические добавки в пищевых продуктах. Уэккел (Aspects of chemical additives in foods. Weckel K. G.), J. Milk and Food Technol., 1957, **20**, № 2, 44—48 (англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. Г. Н.

56358. О ферментативных изменениях пищевых продуктов. Сообщение 2. Хоттенрот (Grundlagen enzymatischer Lebensmittel-Veränderungen II. Hottenroth B.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 734—739 (нем.)

В подробном обзоре литературы рассмотрены физ.-хим. факторы, ускоряющие и замедляющие активность ферментов, а также роль ферментов в пищевой пром-сти (использование их в произ-ве и предупреждение нежелательных изменений в продуктах). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 32945. Библ. 55 назв. А. Емельянова

56359. Значение витаминов К в пищевой промышленности. Фрагнер, Блатна (Význam fylochinonu v potravinářství. Fragner Jiří, Blatná Jarmila), Výživa lidu, 1955, **10**, № 7—8, 110—111 (чешск.)

Обзор. Библ. 12 назв. Е. Ш.

56360. Содержание витамина С в японских пищевых продуктах. Ямадзаки (本邦食品のビタミン C含有量 . 山崎京子), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1956, **10**, № 4, 240—242 (японск.; рез. англ.)

В Японии при пересмотре стандартных таблиц состава пищевых продуктов определено содержание витамина С в 136 видах японских пищевых продуктов животного и растительного происхождения. Для анализа использованы оксидаза аскорбиновой к-ты и метод хроматографии на бумаге. Большинство исследованных готовых продуктов почти не содержало витамина С. А. Кононов

56361. Меркурометрическое определение поваренной соли в пищевых продуктах. Ицкевич Н. С., Стебенева Н. Г., Сб. студ. науч. работ. Моск. ин-та нар. х-ва, М., Госторгиздат, 1956, 34—40

Предложен меркурометрич. метод определения NaCl с применением смешанных адсорбционных индикаторов: дифенилкарбазона (I) и бромтимола синего. К 10 *мл* испытуемого р-ра хлорида в колбе для титрования прибавляют 15 капель р-ра HNO_3 и 2—3 капли 3%-ной H_2O_2 для окисления мешающих титрованию окислов азота и маленькими порциями приливают 0,1 н. р-р азотнокислой закиси ртути (28,1 *г* $Hg_2(NO_3)_2$ растворяют в 400 *мл* теплой воды, предварительно добавив в нее 14,1 *мл* HNO_3 уд.в. 1,4, и доливают дистилл. водой до 1 *л*), наблюдая за кол-вом выпавшего осадка. Если капля ртутного р-ра вызывает только появление мути, приливают 8 капель I (1 *г* дифенилкарбазида растворяют в 10 *мл* конц. CH_3COOH, прибавляют 1 *мл* конц. р-ра H_2O_2 и выливают в 100 *мл* воды. Осадок I отфильтровывают, растворяют на фильтре в 100 *мл* спирта) и 3 капли 0,3%-ного спирт. р-ра бромтимола синего. Осадок хлористой ртути окрашивается в бледно-желтый цвет, к концу титрования переходящий в бледно-зеленый. Конец р-ции определяют по внезапному появлению фиолетового пятна от одной капли $Hg_2(NO_3)_2$, окрашивающему при взбалтывании весь осадок. А. Прогорович

56362. Потенциометрическое титрование при анализе пищевых продуктов. Войдих, Шмид, Гнауэр (Potentiometrische Titrationen in der Lebensmittelanalytik. Woidich K., Schmid L., Gnauer H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, **104**, № 2, 97—104 (нем.)

При определении кислотности или щелочности пищевых продуктов (плодовые соки, мармелад, вино, мука, крахмал, сахар, жиры, мед, уксус, спиртные напитки, какао, ванилин) использован автоматич. титратор Бекмана модель К со стеклянным и каломельным электродами, с применением для контроля буферных р-ров с pH 7,0—3,0 и 10,0. Эквивалентный пункт (ЭП) устанавливали графическим методом Табса (РЖХим, 1956, 65208). Установлена возможность применения метода при определении содержания летучих к-т, бензойной к-ты, азота (по Кьельдалю), щелочности золы, числа омыления. Метод отличается быстротой и точностью. Приведены кривые потенциометрич. титрования и ЭП для ряда пищевых продуктов. Б. Кафка

56363. Новый ускоренный метод определения калорийности пищи. Розенталь (Nowa szybka metoda oznaczania wartości kalorycznej żywności. Rozental Ludwik), Roczn. Panstw. zakł. hig., 1957, **8**, № 1, 27—42 (польск.; рез. русск., англ.)

Навеску исследуемой пищи окисляют смесью 100 *мл* 1,5 н. $K_2Cr_2O_7$ и 200 *мл* конц. H_2SO_4 в течение часа, доводят объем до 1 *л* и в 25 *мл* р-ра определяют избыток $K_2Cr_2O_7$ титрованием 0,15 н. $Na_2S_2O_3$. Для пересчета кол-ва $K_2Cr_2O_7$, пошедшего на окисление 1 *г* исследуемой пищи, на ее калорийность экспериментально установлен коэф. 22,9. А. Прогорович

56364. Ускоренный метод определения клетчатки в пище по Шарреру и Кюршнеру. Божик, Гож (Skrócona metoda Scharrera i Kürschnera oznaczania błonnika w posiłkach. Bozyk Zbigniew, Goch Halina), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 1, 75—78 (польск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что при определении клетчатки в пище по методу Шаррера и Кюршнера можно исключить озоление, так как допускаемая при этом ошибка практически не влияет на данные калорийности.

А. Прогорович

56365. Опыты по применению флуоресцентного метода в пищевой промышленности. Дикий Б. Ф., Иващенко Б. П., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1956, 7, 151—166

Установлено, что при сушке картофеля, лука, моркови, свеклы люминесценция возрастает с ростом содержания сухих в-в независимо от скорости сушки и люминесцентный анализ может быть использован в качестве объективного показателя для изучения динамики влагоотдачи овощей при сушке, а также для контроля процессов завяливания и ферментации табака и чая. Люминесценция чая и табака меняется в зависимости от сортности и может быть использована для объективной оценки их качества.

А. Прогорович

56366. Бактериологический контроль пищевых продуктов в Италии. Моссел (Het hygienisch-microbiologische toezicht op voedingsmiddelen in Italie. Mossel D. A. A.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 8, 89—92 (гол.; рез. англ.)

Обзор применяемых в Италии бактериологич. методов исследования консервированных белковых пищевых продуктов (определение общей бактериологич. обсемененности и кол-ва фекальных и патогенных микроорганизмов). Библ. 26 назв.

А. П.

56367. Упаковка сухих пищевых продуктов. Реднер (Packaging dry food products. Redner Keith H.), Automation, 1956, 3, № 9, 46—48 (англ.)

Описание автоматич. непрерывно-поточной линии для расфасовки и упаковки сухих пищевых продуктов для розничной продажи. Производительность линии 120 пакетов в 1 мин.

С. Светов

56368. Испытание вагонов с новыми системами охлаждения для перевозки замороженного мяса, колбасных изделий и фруктов. Буланов Ф. Д., Тр. Ленингр. технол. ин-т холодильн. пром-сти, 1956, 10, 34—44

Рассмотрены результаты испытаний вагонов с системами охлаждения: 1) разработанной Клейменовым; 2) н.-и. ин-том ж.-д. транспорта; 3) с механич. охлаждением (з-да «Татра» Чехословакия).

А. Емельянов.

56369. Вопросы санитарии на пищевом предприятии. Смайт (Aspects of sanitation in the food plant. Smythe C. A.), Austral. Food Manufact., 1957, 26, № 6, 16, 18, 20 (англ.)

56370. Дезодорация и стерилизация воздуха на предприятиях пищевой промышленности. Страх (Desodorisace a sterilace atmosféry v potravinářském průmyslu. Strach Josef), Průmysl potravin, 1957, 8, № 2, 79—85 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор. Библ. 8 назв.

А. П.

56371. Сравнение быстрого метода определения влаги в зерне электрическим влагомером с сушкой в сушильном шкафу. Рингена (Schnellfeuchtigkeitsbestimmer oder Trockenschrank? Ringena A.), Mühle, 1957, 94, № 11, 133—134 (нем.)

Обсуждение недостатков обоих методов приводит к выводу о допустимости применения электрич. влагомеров при условии внесения поправок, устанавливаемых эмпирически.

А. Емельянов

56372. Обработка пшеницы пропариванием. Клеве (Le traitement des blés par le procedé d'adjonction de vapeur. Cleve H.), Bull. École meunerie belge, 1955, 17, № 4, 65—70 (франц.)

Предлагается новый способ кондиционирования зерна, состоящий в пропускании пара в горизонтальный цилиндр, наполненный пшеницей, в котором последняя перемешивается лопатками. Обработку продолжают до нагревания зерна до требуемой т-ры. Для улучшения хлебопекарного качества пшеницы применяют два способа. Для сухих твердых пшениц т-ру повышают до 65° и влажность до 20%: Для мягких влажных пшениц т-ру повышают до 45—50° и влажность увеличивается при этом на 1,5%. После достижения нужной т-ры зерно охлаждают и высушивают током воздуха. Окончательную влажность зерна доводят для твердых пшениц до 17%, для мягких до 16%. В результате такой обработки, помимо улучшения мукомольного качества зерна, наблюдается также снижение активности α-амилазы. Мальтозное число при обработке зерна при 45° снижалось с 1,8 до 1,4, а при обработке при 64° до 1 2.

С. Пронин

56373. Гидротермическая обработка риса в Китайской Народной Республике. Алексеев Е., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1956, № 12, 29

56374. Влияние различных температур на процесс драньи. Конт, Бейкер, Джонс (The effects of variations in temperature of the breaking process. Kent N. L., Baker G. J., Jones C. R.), Milling Prod., 1956, 21, № 8, 1, 17—20; Northwest Miller, 1956, 256, № 7, Sec. 2, 1a, 15a—18a (англ.)

Экспериментальные помолы пшеницы (П), производимые в лабор. условиях, показали, что обработка П на 1-м дранье, при т-ре зерна 38°, облегчает помол, увеличивая выход муки, с одновременным понижением зольности ее и улучшением цвета. Нагревание П, непосредственно перед пуском на помол, не снижало ее влажности, равной 16%, полученной при предварительном холодном кондиционировании. Увеличение выхода муки и улучшение ее качества, по сравнению с обычными помолами, происходит за счет увеличения размера частиц и кол-ва отрубей и выхода муки па драной системе, со снижением кол-ва крупки; размягчение эндосперма облегчает вымол муки из мелких крупок, увеличивая, в результате, общий выход муки первого сорта. Нагрев зерна до 54° повышает положительный эффект, одновременно затрудняя вымол отрубей. Производственная проверка подтвердила положительное влияние тепловой обработки зерна, особенно при работе с твердыми П, требующими длительного периода холодного кондиционирования.

В. Базарнова

56375. Номограмма для вычисления зольности муки. Грюнберг (O nomogramă pentru calcularea continutului în cenușa al fainii. Grünberg Marc), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 12, 6—7 (рум.)

56376. Исследования по измерению цвета муки. (III). Связь между компонентами муки и цветом. Фудзии, Укита (小麥粉の色の測定に關する研究. 第3報. 組成と色の關係について. 藤井光治, 浮田實), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 3, 162—166 (японск.; рез. англ.)

Влияние на цвет компонентов муки — золы, отрубей, белка, жира и каротина определяли методом мучных дисков и суспензий. Установлено, что коэф. корреляции между содержанием золы или отрубистостью и цветом муки в суспензиях выше, чем в дисках. За исключением образцов муки, богатых белком, по обоим методам не наблюдалось разницы в величине коэф. корреляции между зольностью или отрубистостью и

цветом муки. Связь между зольностью и отрубистостью муки большая. Связь между содержанием жира, или пигментами муки и цветом существенная, но меньше, чем между зольностью или отрубистостью и цветом. При суждении о сорте муки по цвету метод суспензии превосходит метод диска. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 36300. В. Базарнова

56377. Определение содержания магния в пищевых продуктах при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. Камитани, Ямада (EDTA法による食品中マグネシウム含有量の再吟味. 神谷保男, 山田新太郎), 榮養と食糧, Эйё то сёкурё, J. Japan Soc. Food und Nutrition, 1955, **8,** № 3, 43—46 (японск.)

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной к-ты в эквивалентных кол-вах реагирует с Mg и Ca (Helv. Chim. Acta, 1948, **31,** 1029), она была применена для определения Mg и Ca (Anal. chem., 1950, **22,** 1571). Метод модифицирован для определения содержания Mg в пищевых продуктах с применением бензойной к-ты для удаления Al^{3+} и Fe^{3+}. При анализе риса, пшеничной муки, бобовых получены удовлетворительные результаты. Ким Су Ен

56378. Малогабаритная гречерушальная установка. Орлов И., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 2, 27

Описание, фотоснимок и схема обрушивания гречихи на малогабаритной установке «Тулячка» производительностью 6—6,5 *т* гречихи в сутки. Размеры 3,5×1,9×3,65 *м*. Установка приводится в движение 2 электродвигателями общей мощностью 6,7 *квт*. А. Емельянов

56379. Расширять ассортимент и улучшать качество пищевых концентратов. — Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 1—3

56380. Восточные булгуры. Радимский (Orientální bulgury. Radimský Odřich), Výživa lidu, 1955, **10,** № 7—8, 113—114 (чешск.)

Приводится рецептура приготовления и хим. состав булгур из пшеницы, национального кушанья народов Среднего Востока. Б. Адамец

56381. Производство макаронных изделий. Окко (Les pâtes alimentaires. Procédé de fabrication. Hocquaux M.), Techn. meunière, 1956, № 59, 2—5 (франц.)

Краткое описание технологич. процесса; приводится схема произ-ва и фотоснимки. А. Емельянов

56382. Поверхностноактивные вещества и их влияние на хлебопекарное качество муки. Мас (Les agents tensio-actifs et leur influence sur la valeur boulangere de la farine. Maes E.), Bull. Ecole meunerie belge, 1955, **17,** № 5, 81—90 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 49210.

56383. Исследование технологического процесса на мельницах и в пекарнях с точки зрения сохранения витаминов комплекса В и минеральных веществ. Рожь. Водова-Чапкова (Sledováni technologického procesu ve mlýnech a pekárnách s hlediska vitaminu B-komplexu a minerálii. Žito. Vodová-Čapková Marie), Průmysl potravin, 1955, **6,** № 9, 464 (чешск.)

В 82 образцах ржи и ржаной муки определяли содержание тиамина, рибофлавина, ниацина, Ca, P и Fe. Из общего кол-ва витаминов и зольных в-в, содержащихся во ржи, переходит в муку 76%-ного выхода (в %): 63 тиамина, 64 рибофлавина и 60 ниацина, 68 Ca, 48 P и 22 Fe. Остаток содержится в отрубях. При заквашивании теста и его созревании происходит биосинтез витаминов комплекса В, причем кол-во витаминов, образующихся в тесте, превышает потери при переработке теста. В пересчете на сухое в-во содержание витаминов В в ржаном хлебе выше, чем в исходной муке. Минер. в-ва в процессе хлебопечения не претерпевают изменений. Е. Шнайдер

56384. Изучение двухфазного тестоведения. Штефан (Untersuchungen über zweistufige Sauerteigführungen. Stephan H.), Bäcker und Konditor., 1957, **11,** № 2, 13—17 (нем.)

Проведены 2 серии опытных выпечек ржаного, ржано-пшеничного и пшенично-ржаного хлеба, в результате которых предложены 2 схемы двухфазного тестоведения. 1-я схема: 0,5 *кг* спелой закваски замешивают с 9,6 *кг* ржаной муки и 4,8 *л* воды. Выход расчина 150, т-ра 20—23°, брожение 15—24 час. Замес: 15,2 *кг* расчина, 30,4 *кг* муки и 30,4 *л* воды. Выход теста 188, т-ра 28—31°, созревание 3 часа. Для ржаного хлеба берут в замес 40—45% расчина, для ржано-пшеничного 40—60%, для пшенично-ржаного 50—70%. 2-я схема: т-ра расчина 25—26°, выход 200 и брожение в течение 6 час.; замес с выходом 170, созревание 8 час. В этом случае расчин берут в кол-ве 35—40% для ржаного хлеба, 35—50% для ржано-пшеничного и 45—60% для пшенично-ржаного. Для получения хлеба хорошего качества добавляют в тесто 0,4—1% дрожжей. А. Емельянов

56385. Преимущества применения жиров при изготовлении хлебных изделий из крупичатой муки. Ингеларе (Avantages de l'emploi de matières grasses améliorantes avec les farines de gruau. Ingelaere A.), Boulanger-pâtissier, 1957, **26,** № 3, 9 (франц.)

Обсуждаются физ.-хим. изменения муки при изготовлении теста, в частности из муки твердой пшеницы. Отмечается необходимость понижения крепости клейковины, что достигается применением жировых эмульсий. А. Емельянов

56386. Эффективность брожения теста при разных способах приготовления ржаного хлеба. Плотников П. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, **13,** 3—12.

Тесто, приготовленное при повышенной т-ре (33—35°) на закваске нового типа (без дрожжей), имеет наилучшую эффективность брожения —120 *мл*. Тесто на обычной закваске при принятой на произ-ве т-ре (29—30°) имеет пониженную эффективность брожения (252 *мл*). Потери сухих в-в муки при произ-ве ржаного хлеба при повышенной т-ре брожения только теста или закваски и теста снижаются по сравнению с обычным способом произ-ва хлеба соответственно на 17% и в 2,5 раза. А. Прогорович

56387. Применение сухого обезжиренного молока в производстве ржаного хлеба. Силва (Use of buttermilk solids in rye bread production. Silva J. A.), Baker's Digest, 1956, **30,** № 5, 55—58, 65 (англ.)

Приводятся данные о сортах ржаной муки и ржаного хлеба, вырабатываемых в США, и советы по применению кислого обезжиренного молока распылительной сушки при приготовлении ржаного хлеба

А. Емельянов

56388. Использование контрольно-измерительных инструментов в хлебопекарной промышленности. Скарлетт (Bakery instrumentation. Scarlett Wm. J.), Baker's Digest, 1956, **30,** № 6, 63—69 (англ.)

Обсуждаются возможности применения на механизированных хлебозаводах самрегистрирующих приборов для определения консистенции теста, т-ры, влажности и т. п. Приводится краткое описание и фотоснимки. А. Емельянов

56389. Теплофизические особенности процесса выпечки печенья. Истомина М. М., Хлебопек и кондитерск. пром-сть, 1957, № 2, 26—28

Установлено, что при выпечке печенья сначала, вследствие прогрева теста, происходит удаление влаги с поверхности с увеличением влажности в центральной части. Далее влага удаляется при углублении зоны испарения и сохраняется лишь в центральной части. Влага из зоны испарения перемещается в виде пара. При распространении зоны испарения на центральную часть печенья происходит перемещение влаги из нее к поверхностным слоям. При выпечке печенья последовательно протекают выпечка и сушка, происходящая при т-ре изделия > 100°. Г. Новоселова

56390. Легкие кремы без яичного белка. Перри (Leichte Schaummassen ohne Hühnereweiß. Perry Frank), Gordian, 1957, 56, № 1347, 29—30 (нем.)

56391. Влияние различного состава углеводов патоки на стойкость карамельной массы. Соколовский А. Л., Никифорова В. Н., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 3, 12—15

Установлено, что состав углеводов патоки значительно больше влияет на свойства карамельной массы, чем кислотность, pH и зольность. Гигроскопичность карамельной массы коррелирует с содержанием в патоке глюкозы, содержание мальтозы влияет меньше, стойкость массы против засахаривания коррелирует со степенью полимеризации декстринов. Для получения стойкой карамели необходимо использовать патоку с содержанием редуцирующих в-в ≤ 30% (глюкозы ≤ 10%). В случае применения патоки, полученной кислотным гидролизом крахмала, содержание ее следует уменьшать до 35 ч. на 100 ч. сахара. Г. Новоселова

56392. Методы улучшения вкуса шоколада. Эренкранц (Methode pentru îmbunătăţirea gustului ciocolatei. Ehrenkrantz D.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 4, 5—6 (рум.)

Улучшение вкуса шоколада, зависящего в основном от качества бобов какао, достигается их сортировкой (содержание некондиционных < 10%), более продолжительной обжаркой бобов с кислым вкусом, аэрированием массы при вальцевании, правильной ароматизацией продукта. А. Марин

56393. Изучение процесса темперирования. Кокран, Отт (Tempering procedures — thermal analytical studies. Cochran Marvin W., Ott Melvin), Manufact. Confectioner, 1956, 36, № 6, 41—44 (англ.)

На основании теоретич. исследований и проведенных экспериментов рекомендуется для получения неоседающей глазури с любым жиром темперировать ее в течение 24 час. при т-ре на 4—5° ниже т-ры плавления этого жира. М. Антокольская

56394. Аппаратура для хранения нагретой шоколадной массы при контролируемой температуре. Вейногст (Stoven en tanks voor het warmhouden van cacao-en chocolademassa's. Wijnoogst H. C. J.), Consudel, 1957, 14, № 3, 108—109 (гол.)

56395. Пектин и его переработка. Перри (Pektin und seine Verarbeitung. Perry Frank), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 11, 457—458 (нем.)

Описаны свойства цитрусового и яблочного пектина и получаемого из них желе. Для замедления скорости желирования применяют ацетат натрия, цитрат натрия, лимонную к-ту. Для получения желе хорошего качества 4,5 *кг* сахара смешивают с 565 *г* яблочного сухого пектина и медленно, при размешивании, вносят в 24 *л* воды, нагретой до 60°, прибавляют 63 *г* ацетата натрия, 27 *г* лимонной к-ты, перемешивают, нагревают до кипения, прибавляют 18 *кг* сахара, 22,5 *кг* патоки, кипятят до 108°, подкрашивают, ароматизируют и при 100° быстро формуют отливкой. Б. Кафка

56396. Вопросы технологии и экономики производства порошка «сухое желе». Ловиков П. Ф., Тр. Ленингр. технол. ин-т холодильн. пром-сти, 1956, 14, 233—237

Предложена следующая схема технологич. процесса произ-ва «сухого желе» (смесь желатины с сахаром и ароматич. добавками): 1) варка желатинового бульона; 2) растворение сахара и других компонентов в бульоне; 3) сушка р-ра на распылительной сушилке; 4) автоматич. расфасовка и упаковка порошка. Новый технологич. процесс сократит кол-во рабочих по цеху с 8 до 2 человек, уменьшит производственную площадь примерно в 2 раза, улучшит качество продукта — растворимость однородного порошка «сухого желе» в 1,5—2 раза превышает растворимость порошка, изготовляемого по существующей схеме произ-ва. А. Прогорович

56397. О потерях томатного сырья и некоторых путях борьбы с ними на предприятиях Ростовского консервного треста. Перекислов Л. Н., Гришко М. Д., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 22—26

Причины снижения содержания сухих в-в в томатах: развитие орошения, сбор томатов неполной зрелости, распространение болезни столбур и прямые потери сока, вытекающего из поврежденных и больных плодов при ненормальном хранении до переработки. Рекомендуются меры, обеспечивающие получение томатов в более ранние сроки для снижения пик сезона. Описана схема переработки томатов на заготовительных пунктах (с сульфитированием пульпы) и транспортирования на баржах с приемниками из нержавеющей стали. Г. Новоселова

56398. К вопросу об организации пунктов первичной переработки томатов. Куровская О. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 10—12

56399. Организация пунктов переработки томатов. Рыбин Н. С., Петкевич В. П., Консервная и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 8—9

На пунктах первичной переработки томатов предлагается организовать произ-во томатного сока расфасовкой в 3-литровые бутыли и 12%-ного соленого томатного пюре с расфасовкой в бочки. Описан предлагаемый технологич. режим, приведена схема размещения оборудования на пункте. См. РЖХим, 1957, 62491. Г. Н.

56400. Применение редуктазной пробы для исследования овощей и продуктов из них. Якубчик (Studia nad zastosowaniem próby reduktazowej do warzyw i produktów warzywnych. Jakubczyk T.), Acta microbiol. polon., 1956, 5, № 1—2, 259—262 (польск., рез. англ.)

Изучена возможность применения редуктазной пробы для определения обсемененности томатов и томатопродуктов. Степень зараженности продукта коррелирует со скоростью обесцвечивания метиленового голубого и резазурина. Наиболее интенсивное восстановление красителей происходило в присутствии *Bacillus subtilis*, *Esscherichia.*, *Aerobacter* aerogenes и молочнокислых бактерий. Г. Новоселова

56401. Применение люминесцентной микроскопии при микробиологических исследованиях пищевых продуктов. I. Определение количества плесневых грибов по Говарду в продуктах из томатов. Чиба, Гантнер (Lumineszcenciás mikroszkopia alkalmazasa a tartósított élelmiszerkészítmények mikrobiológiai vizsgá lataban. I. A paradiosomkészítmények Howard-féle penész-szám meghátározása. Csiba Lajos, Gantner Gyula), Elelm. ipar, 1956, 10, № 8, 227—230 (венг.)

К 1 *мл* суспензии, содержащей 19% сухих в-в, прибавляют 1 *мл* р-ра акридина оранжевого (1 : 2·10³) и микроскопируют в течение ≤ 3 час. На объект подают свет с λ ≤ 3000 A, а наблюдение ведут в свете с λ ≥ 5000 A. Плесневые грибы видны в виде ярко-рубино-

вых нитей на темном зелено-коричневом фоне, что исключает утомление глаза наблюдателя. Расхождений при определении данным способом и обычным способом не наблюдается. Г. Юдкович

56402. Летучие вещества лука. **Нигиш, Стал** (The onion: gaseous emanation products. Niegisch W. D., Stahl W. H.), Food Res., 1956, **21**, № 6, 657—665 (англ.)

Из замороженного в жидком N_2 измельченного лука в глубоком вакууме извлечены при $\sim 20°$ летучие в-ва, собранные в трех последовательно расположенных уловителях при —30, —80 и —190°. Фракции исследованы при помощи масс-спектрометра. Содержание каждого уловителя фракционировано в вакууме дистилляцией или методом газовой разделительной хроматографии. Полученные фракции вновь анализировали в масс-спектрометре. Содержимое отдельных уловителей анализировали при помощи ИК-спектрометра. Установлено что летучие в-ва лука содержат очень большие кол-ва CO_2, метанола и пропионового альдегида, большие кол-ва пропилмеркаптана, небольшие кол-ва уксусного альдегида и следы SO_2, дипропилдисульфида, пропанола и в-в предполагаемой структуры: $CH_3—CH{=}CH—CH_2—CH_2—CHO$ и $HOCH_2—CH_2—CHS$. А. Кононов

56403. Айва как сырье для консервной промышленности. **Никшич** (Dunja — sirovina za konzervnu industriju. Nikšić Milorad), Tehnika, 1956, **11**, № 11, 1718—1719 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Испытаны свойства айвы из областей Вранье и Лесковац (Югославия). Оба сорта различаются не только морфологически, но и по составу и качеству. Айва из Вранье крупней и более пригодна для произ-ва сиропов, желе и фруктовых вод. Айва из Лесковац пригодна для произ-ва джемов, варенья и компотов. Благодаря своему аромату айва — ценная добавка к джемам, особенно яблочному. З. Лебедева

56404. Сбор и хранение яблок. **Миура** (リンゴの採收と貯藏. 三浦淳平), 農業及園藝 Ногё оёби энгэй, Agric. and Hortic., 1956, **31**, № 11, 1509—1512 (японск.)

56405. Определение содержания дибромэтана в плодах, подвергнутых фумигации. **Кеннетт, Хьюлин** (Determination of ethylene dibromide in fumigated fruit. Kennett B. H., Huelin F. E.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 3, 201—203 (англ.)

Дибромэтан извлекали из плодов путем отгонки с паром и экстракции бензолом, разлагали NaOH в смеси спирта с бензолом, освобожденный бромид окисляли до бромата, который определяли йодометрически. В апельсинах, яблоках, бананах, грейпфруте, лимонах, плодах дынного дерева, ананасах и томатах определено этим методом 99—103% добавленного дибромэтана. Г. Новоселова

56406. Изменения в отражении света и содержании аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах в процессе холодильного хранения. **Гьюррант** (Changes in light reflectance and ascorbic acid content of foods during frozen storage. Guerrant N. B.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 3, 207—212

Опытами хранения замороженных плодов и овощей при —12, —18 и —29° в течение 12 месяцев показано, что т-ра хранения сильно влияет на способность продуктов отражать видимый свет и на ход снижения содержания аскорбиновой к-ты. Изменения этих показателей шли параллельно и были наибольшими при наиболее высокой т-ре хранения. Г. Новоселова

56407. Обработка воздуха в охлаждаемых хранилищах. **Фидлер** (The treatment of the air in refrigerated stores. Fidler J. C.), Mod. Refrig., 1956, **59**, № 702, 341—342 (англ.)

Обзор работ о результатах регулирования состава воздуха в складах для плодов и овощей и влиянии продуктов обмена плодов и овощей на их сохранность. А. Кононов

56408. Исследования Холодильного института Луи Морара в Бирмандрейсе (Алжир).— (Etudes de l'Institut de recherches et d'essais frigorifiques Louis Morard (Birmandreis).—), Rev. région écon. Algérie, 1956, **8**, № 79, 10—14 (франц.)

Краткие отчеты секции физиологии растений Ин-та по яровизации пшеницы, опытам холодильного хранения лимонов и маслин А. Емельянов

56409. Повышение производительности и снижение затрат труда при товарной обработке яблок на плодоупаковочной фабрике. **Богданова Л. С.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 36—39

Рассмотрена необходимость создания плодоупаковочных ф-к с поточным методом труда и механизацией процессов. Описана схема обработки плодов на ф-ке мощностью 15 *т* яблок в смену. При объеме произ-ва 2500 *т* за сезон экономия по сравнению с ручной работой составит 9075 человеко-дней и 108,4 тыс. руб. Более точная калибровка плодов позволяет упаковывать плоды по диагональной системе, что выгоднее по сравнению с пряморядной и шахматной укладкой. Г. Новоселова

56410. Применение гофрированных прокладок для предупреждения побитости плодов при перевозке. **Мак-Линток** (Corrugated liners prevent the bruising of fruit in transit. McLintock J. D.), Food Inds S. Africa, 1957, **9**, № 9, 31 (англ.)

56411. Опыт передовиков овощесушильных заводов БССР. **Франковская В. Г.** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 34—36

56412. Глубокая очистка картофеля перед сушкой. **Насакин Т. Н., Заблоцкий Р. В.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 19—22

Рассмотрены преимущества глубокой очистки картофеля (с удалением глазков) при обработке в корнечистке в течение $\leqslant 3$ мин. с переработкой отходов для получения крахмала. Г. Н.

56413. Пароводотермическая подготовка картофеля и корнеплодов. **Генин С. А., Спиридонов Д. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 16—19

Пароводотермический агрегат (ПВТА) состоит из элеватора «Гусиная шея», бункера-дозатора, вращающегося автоклава, водяного термостата с наклонным элеватором и моечно-очистительной машины. Установлено, что пароводотермич. метод подготовки картофеля к сушке более эффективен, чем электромеханич. и механич., даже при низком качестве сырья. Получаемый продукт отличается хорошей развариваемостью и набухаемостью, сушеный картофель содержит 40 *мг*% аскорбиновой к-ты. Потери сухих в-в составляют 8,7%. На ПВТА можно готовить так же свеклу и морковь. Г. Новоселова

56414. Изучение стойкости сушеных овощей и картофеля. **Ланге, Меттивир-Мейер** (Onderzoekingen over de houdbaarheid van gedroogde groenten en aardappelen. Lange P. de, Mettivier Meyer J. C.), Conserva, 1957, **5**, № 9, 264—270 (гол.; рез. англ.)

Установлено, что при 10—15° сушеные овощи и картофель, упакованные в жестяные банки в атмосфере N_2, выдерживают хранение $\geqslant 3$ лет, а при 20—35° в течение $\geqslant 15$ месяцев при упаковке с N_2 и водопоглотителем. Г. Новоселова

56415. Упаковка сушеных слив с высокой влажностью. **Лейтган, Оливьер** (Packing dried prunes with a high moisture content. Lategan

P. M., Olivier O. J.), Food Inds S. Africa, 1956, **8**, № 11, 20—22 (англ.)

Сливы в полиэтиленовых пакетах емк. 140 *г* в присутствии 0,5 *мл* C_3H_6O хорошо сохранялись независимо от влажности и т-ры хранения. Применение 0,25 *мл* окиси пропилена было менее эффективно. В. Гурни

56416. Современные технические достижения консервной промышленности. Бури (Recent technical advances in the canning industry. Bourne M. C.), Food Technol. Austral., 1956, **8**, № 6, 309, 311, 313 (англ.)

Приводится описание и схематич. чертеж многоподовой печи, рекомендуемой для сжигания отходов произ-ва плодоовощных консервов,а также устройства для их очистки и концентрирования. Начало см. РЖ Хим, 1957, 28962. А. Емельянов

56417. Качество сырья консервной промышленности при различных способах хранения. Кисел (Konzervipari nyersanyagok sorsa különböző tárolási körülmények mellett. Kiszel Józsefné), Élelm. ipar, 1956, **10**, № 8, 243—246 (венг.)

При хранении нелущеного зеленого горошка сорта Petit Provençal и гороха сортов Lincold и Delicatesse при 8° и влажности воздуха 85% они оставались пригодными для использования в консервной пром-сти в течение 2—3 недель, в то время как хранение лущеного гороха при ~ 20° > 2 дней невозможно. Ежедневные потери влажности при 20° составляют ~ 20% для лущеного гороха и ~ 1% для нелущего. Томаты сохраняются в течение 2 дней при 20° и 5 дней при 8°, содержание витамина C за это время изменяется мало. Хранение поврежденных плодов запрещается. Г. Юдкович

56418. Пути повышения качества консервированной цветной капусты. Кляшицкий И. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 14—15

Уточнены технологич. режимы обработки капусты. Рекомендована следующая технология произ-ва консервов «цветная капуста». Капусту моют, чистят, сортируют и до бланшировки хранят в алюминиевых тазах в 0,25%-ном р-ре NaCl. Бланшируют в 1%-ном р-ре NaCl в котлах из нержавеющей стали в течение 1 мин., охлаждают в проточной воде, укладывают в стеклобанки № 83—1, заливают рассолом 2%-ной конц-ии (приготовленном в котле из нержавеющей стали) при 70—80°, укупоривают и стерилизуют по режиму (25—25—25)/116° при противодавлении 2.2 *атм.* Г. Новоселова

56419. Изменения пектиновых веществ персиков при созревании и переработке. Послмейер, Лу, Леонард (Characterization of pectin changes in freestone and clingstone peaches during ripening and processing. Postlmayr H. L., Luh B. S., Leonard S. J.), Food Technol., 1956, **10**, № 12, 618—625 (англ.)

Пектиновые в-ва персиков с неотделяющейся косточкой (НК) очень медленно изменяются в процессе созревания. Сохранение большого кол-ва протопектина обусловливает присущую им твердость. В персиках с отделяющейся косточкой (ОК) протопектин в процессе созревания превращается в водорастворимый пектин и плоды приобретают мягкую консистенцию. Частичное превращение протопектина в пектин происходило при тепловой обработке в процессе консервирования плодов обеих разновидностей. Консервы из персиков с НК имели лучшие органолептич. показатели при тепловой обработке > 18 мин. Консистенция консервированных персиков с ОК сильно зависела от их спелости в момент переработки. Вязкость сиропа была ниже в консервах из спелых плодов. Увеличение длительности тепловой обработки повышало вязкость сиропа консервов из персиков с НК, переработанных при оптимальной спелости, но не влияло в случае спелых персиков с ОК. Библ. 23 назв. Г. Малышкина

56420. Исследование пригодности слив разных сортов для производства компота. Луцкая, Кропп (Badania nad przydatnością przemysłową różnych odmian śliw na kompoty. Zucka Maria, Kropp Karol), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1957, **7**, № 1, 47—66 (польск.; рез.русск. англ.)

Изучены хим. и органолептич. свойства слив 21 сорта. Наилучшими для произ-ва компота признаны Зеленый ренклод, Жнивка, Венгерская Вангенгейма, Венгерская обыкновенная, Кирка, Венгерская Итальянская, Ренглод Альтона и Царь. Г. Новоселова

56421. Контроль качества на консервном заводе. Джонсон (Northwest pack«builds»in quality control in new plant. Johnson Dexter), Food Packer, 1956, **37**, № 12, 18—19, 34 (англ.)

Описана организация контроля качества продукции в процессе произ-ва консервированных бобов на з-де в Портленде (США). С. С.

56422. Объединение предприятий, вырабатывающих плодовые консервы в Мичигане. Мосин (The Michigan Fruit Canners, Inc. Mocine David O.), Canner and Freezer, 1957, **124**, № 3, 48—50, 52 (англ.)

Организация произ-ва на консервных ф-ках трех фирм, входящих в объединение. А. К.

56423. Перспективы производства плодовых и овощных соков в Югославии. Црнчевиц (Perspektiva proizvodnje sokova od voća i povrća u Jugoslaviji. Crnčević Vlastimir), Tehnika, 1956, **11**, № 12, 1849—1854 (сербо-хорв.; рез. англ.)

56424. Технология мутных соков. Бертуцци (La tecnologia dei succhi torbidi. Bertuzzi Alberto), Fruticoltura, 1957, **19**, № 1, 45—48 (итал.)

Описан способ произ-ва мутных соков в Италии. Соки пастеризуют в вакууме нагреванием сначала до ~ 70°, затем до 90—115°. Концентрирование мутных соков даже при низких т-рах вызывает значительные потери аромата. Рекомендуется концентрировать лишь апельсинный и томатный соки. А. Марин

56425. Роль аминокислот в потемнении апельсинного сока. Джослин (Role of amino acids in the browning of orange juice. Joslyn M. A.), Food Res., 1957, **22**, № 1, 1—14 (англ.)

Обсуждены результаты многочисленных работ по потемнению пищевых продуктов, в частности апельсинного сока, и разъяснены встречающиеся противоречия. Установлено заметное уменьшение лизина и глутаминовой к-ты в последней стадии потемнения апельсинного сока, хранившегося ~ 4 года в присутствии воздуха при ~ 20°, а также присутствие аминокислотных соединений, дающих положительную р-цию с нингидрином. Приведены новые данные по окислительному потемнению системы — аскорбиновая к-та, аминокислота, сахар, показывающие, что первая является наиболее активным компонентом и что глюкоза и фруктоза задерживают потемнение. Аминокислота в начальной стадии подавляет потемнение, в последующих — ускоряет его. Исходная конц-ия аскорбиновой к-ты имеет большое значение для степени потемнения ее р-ров. А. Емельянов

56426. Химический метод удаления винного камня из виноградного сока. Флауменбаум Б. Л., Назарова А. И., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1956, **7**, 84—104

При обработке Ca-лактатом выпадение тартратов из сока и водн. р-ров винного камня (I) замедляется при охлаждении и, в еще большей степени, в присутствии защитных коллоидов. Разработана следующая схема произ-ва сока с удалением I хим. способом при хране-

нии в резервуарах большой емкости на холоду. Свежеотжатый сок нагревают до 70—75°, добавляют лактат, перемешивают в течение 5 мин., пропускают через нагреватель и охладитель и выдерживают 10 суток (до полного выпадения I). Затем при осветлении глиной сок фильтруют, а если искусств. осветление не предусмотрено, выдерживают до самоосветления. Гарантируется полное удаление I, кислотность сока не изменяется. Г. Новоселова

56427. Свойства дрожжей, вызывающих сбраживание плодовых сиропов и концентратов виноградного сока. Длужевский (Charakterystyka drożdży wywołujących fermentację syropów owocowych i stężonego soku gronowego. Dłużewski M.), Acta microbiol. polon., 1956, 5, N 1—2, 241—243 (польск.; рез. англ.)

Из плодовых сиропов и концентрата виноградного сока выделено > 20 штаммов осмофильных дрожжей, которые развивались в среде, содержащей > 70% сахара. В лабор. условиях они проявляли заметную изменчивость. Свойства выделенных штаммов идентичны установленным Лоддером и Крегером для *Saccharomyces rouxii* (Lodder J., Kreger-Van Rij N. J. W., The yeasts — a taxonomic study. Amsterdam. 1952). Осмофильные дрожжи не продуцируют больших кол-в спирта, они нестойки к нагреванию, но устойчивы к некоторым антисептикам. Г. Новоселова

56428. Сушка виноградного сока методом сублимации. Делла-Паскуа (Succo d'uva e liofilizzazione. Della Pasqua Giorgio), Rassegna chim., 1956, 8, № 6, 15—16 (итал.)

Отмечено, что во избежание снижения качества готового продукта, сушке методом сублимации не следует подвергать соки, консервированные SO_2 и десульфитированные обработкой BaO_2. А. Марин

56429. Непрерывный процесс сушки плодовых соков. Теркот, Эскью, Асето (A continuous process for dehydrating fruit juices. Turkot Wictor A., Eskew Roderick K., Aceto Nicholas C.), Food Technol., 1956, 10, № 12, 604—606 (англ.)

Описан процесс произ-ва порошков плодовых соков с применением непрерывнодействующей сушилки. Концентрат сока с сахаром быстро сушат при умеренном вакууме и высокой т-ре до влажности 2—2,5%, смешивают с эссенцией, охлаждают при быстром вальцевании и полученные хлопья размалывают в порошок. Успешно работает опытная установка производительностью 13,6 *кг/час*. Получаемый продукт обладает хорошими органолептич. свойствами и стойкостью при хранении при 20 и 38°. Продукт пригоден для приготовления напитков (растворением в воде) и сухих полуфабрикатов плодовых желе. Приведена схема процесса. Г. Малышкина

56430. Микробиология плодовых соков. Шандерль (Die Mikrobiologie der Fruchtsäfte. Schanderl H.), Flüssiges Obst, 1956, 32, № 9, 24—26 (нем.)

Нежелательные изменения качества соков вызывают бактерии, дрожжи и плесневые грибы. Для борьбы с вредной микрофлорой соков применяют пастеризацию, охлаждение, УФ-облучение, ультразвук. Необходима тщательная стерилизация тары. Для уничтожения устойчивых форм бактерий применяют H_2SO_3, 1% в течение 24 часов при ~ 20° (для устойчивых форм дрожжей) или 1 *мг* Cl на 1 *л* сока (для вегетативных форм *Typhus-* и *Coli-Bakterien*). Споры дрожжей уничтожаются р-ром гипохлорита или NH_4OHв течение 20 мин. при 60°. Н. Токмачева

56431. Спектрофотометрическое определение витамина C в овощных и плодовых соках. Порретта (Determinazione spettrofotometrica della vitamina C nei succhi vegetali. Porretta Antonino), Ind. conserve, 1956, 31, № 1, 15—18 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан спектрофотометрич. метод определения аскорбиновой к-ты (I). Он основан на изменении светопоглощения р-ров I при pH < 3,5 и > 4,5. Изменение светопоглощения в этих зонах прямо пропорционально конц-ии I. Метод применим для определения содержания I в томатном, апельсинном и лимонном соках. Л. Карунина

56432. Рефрактометрический метод определения содержания сахара в концентратах сладких блюд. Калашникова Л. М., Бабичева О. И., Зальцман Ш. М., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 40—42

К 20 *г* продукта (киселя, мусса, желе, крема) прибавляют немного теплой дистил. воды, размешивают, прибавляют 5 *мл* 4%-ного р-ра $CaCl_2$, взбалтывая выдерживают в течение 10 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают, доводят до 100 *мл*, фильтруют и определяют показатель преломления. Содержание сахара определяют по ф-ле $x=(a-б)$ 10 000·K, где a — показатель преломления испытуемого р-ра, $б$ — показатель преломления дистил. воды, K — коэф. пересчета на процентное содержание сахара. Для заварных кремов K = 0,2813. Отклонения от данных, полученных методом Бертрана < 0,4%. Г. Новоселова

56433. Производство овощных смесей позволяет удлинить сезонную работу фабрики.— (Mixed vegetables make post-season profits). Food Packer, 1956, 37, № 13, 14—15, 32—33 (англ.)

Предприятия Morgan Packing Co. на юге шт. Индиана наряду с упаковкой свежих овощей выпускают консервированные смеси овощей, перерабатывая как свежие овощи, так и сухие, что позволяет удлинить сезон работы ф-ки на 30 дней. Для этой цели на ф-ках установлено дополнительное оборудование. Овощные смеси готовят из свежего картофеля, моркови, кочанной капусты, репчатого лука, сельдерея, сухого гороха и фасоли. Описаны схемы переработки различных видов овощей, размещение оборудования в цехах ф-ки, потребность в рабочей силе. Овощи, подготовленные для наполнения консервных банок, смешивают в соответствии с рецептурой в машине, сконструированной этой компанией. Обслуживают машину 5 человек вместо 15 при ручной работе. А. Кононов

56434. Колебания содержания щелочных элементов в молоке. Шебела, Юрчик (Kolísání alkálií v mléce. Šebela F., Jurčík F.), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Živoč. výroba, 1956, 29, № 10, 781—788 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Колебания содержания щел. элементов в молоке отдельных удоев незначительны. Кол-во Na повышается к концу лактационного периода, кол-во K понижается. В молозиве отмечается высокое содержание Na и низкое K, число щелочности молозива 1,08. Корма не оказывают существенного влияния на содержание K и Na в молоке. Содержание Na в молоке в течение зимнего периода составляло 36,3—51,2 *мг*, K' 140—195 *мг* на 100 *мл*. А. Прогорович

56435. Микробиологические изменения в питьевом молоке при хранении. Фучик (Mikrobielle Veränderungen in lagernder Trinkmilch. Futschik Johann), Molk-und Käser.-Ztg., 1956, 7, № 50, 1674 (нем.)

Проведены микробиологич. исследования пастеризованного различными способами молока, хранившегося при 4—20° в течение 24—48 час. При 4° пастеризованное молоко несущественно изменяет свои хим. и бактериологич. свойства в течение 24 и даже 48 час., бактерии кишечной группы не обнаружены. Хранение при ~ 20° в течение 24 час. значительно повышает кислотность молока и соответственно кол-во микроор-

ганизмов в нем. Через 48 час. молоко непригодно для реализации. Бактерии кишечной группы обнаруживаются после 24 час. хранения, а спустя 48 час. титр кишечной палочки выше, чем в исходном сыром молоке. В. Никонова

56436. **Бактериологическое исследование молока на молочном заводе.** Шебела (Sledování mikrobiologické jakosti mléka v mlékárně. Šebela Fr.), Sbor. Vysoké školy zeměd. a Lesn. fak. Brně, 1956, A, № 1, 63—66 (чешск.; рез. русск., англ.)

Кол-во микроорганизмов в молоке зависит в первую очередь от его т-ры. Существенное влияние на бактериальную обсемененность молока оказывает неправильная обработка его на приемных пунктах. Влияние качества молока на качество молочных продуктов искажается рядом производственных факторов. А. Прогорович

56437. **Определение содержания сухих веществ усовершенствованным методом Можонье.** Дженнигс, Тарасюк (Determination of total solids by modifications of the Mojonnier test. Jenning W. G., Tarassuk N. P.), Ice Cream Rev., 1955, 38, № 12, 56—57; Milk Prod. J., 1955, 46, № 7, 18—19 (англ.)

Применение одночашечных весов и пластинчатой плиты, служащей одновременно для нагревания и охлаждения проб, при определении сухих в-в в молоке по методу Можонье сократило время высушивания (с 10 до 2 мин.) и охлаждения (с 5 до 1,5 мин.). Наибольшее отклонение от стандартного метода составляло 0,03% сухих в-в. Затрата времени на проведение анализа 30 проб при этом сокращалась с 93 до 67 мин. Н. Бойко

56438. **Модифицированный метод обнаружения антибиотиков в молоке.** Черная, Моррис (A modified disc assay method for detecting antibiotics in milk. Cerny Josephine, Morris R. L.), J. Milk and Food Technol., 1955, 18, № 11, 281—283 (англ.)

Для обнаружения антибиотиков в молоке два стерильных кружка фильтровальной бумаги захватывают стерильным пинцетом и погружают в молоко, пастеризованное при 82,2° в течение 5 мин., и охлажд. до ~ 20°. Пропитанные молоком диски слегка отжимают на поверхности агара, положив один диск на другой (перед внесением дисков в чашку излишек молока удаляют встряхиванием). Чашки перевертывают и помещают при 37° на 8 час. или на ночь (16—18 час.) при ~ 20°. Наличие отчетливой зоны подавления роста вокруг всего кружка указывает на присутствие в молоке антибиотиков. Данный метод обладает точностью и чувствительностью; он позволяет обнаруживать до 0,01 м. е. пенициллина на 1 *мл* молока и слабые конц-ии других антибиотиков. В. Богданов

56439. **Измерение вязкости молока.** Шебела, Павел (Rheologická měření u mléka. Šebela Fr., Pavel J.), Sbor. Vysoká školy zeměd, a Lesn. fak. Brne, 1956, A, № 1, 61—62 (чешск.; рез. русск., нем.)

Скорость течения молока в рео-вискозиметре Гепплера находится в прямой зависимости от т-ры. Влияние содержания жира на вязкость молока проявляется в меньшей мере, с повышением т-ры оно исчезает. А. Прогорович

56440. **Исправленный метод Гербера** —(Berichtigte Gerbermethode gibt erhöhte Sicherheit.)Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 1, 12—13 (нем.)

Рассмотрены причины расхождения данных содержания жира в молоке, полученных по методу Гербера и весовым методом. Повышение точности определения жира по методу Гербера достигается применением пипетки для отмеривания молока объемом 10,75 *мл* вместо 11 *мл*. Н. Брио

56441. **Технические приемы приготовления молочношоколадных напитков.** Коб (Technical tips on how to use chocolate producte in milk. Kobe Francis X.), Food Engng, 1956, 28, № 1, 64—65, 140 (англ.)

Молочно-шоколадные напитки готовят по одной из следующих рецептур (в %): 1) какао 1,25, сахар 5,50, молоко 93,19; 2) какао 1,25, сахар 6,0, сухое молоко распылительной сушки 6,75 и вода 85,94; 3) какао 1,50, сахар 5,9, молоко солодовое 5,25 и молоко 87,29. Стабилизатор добавляют в кол-ве 0,06%. Предварительно может быть приготовлен сироп по рецептуре (в *кг*); какао 12,5, сахар 50,0 и вода 37,5 или какао 12,5, сахар 48,0, инвертный сахар 8,0 и вода 31,5; стабилизатор 0,14—0,28, ванилин 0,007—0,009 и соль 0,085—0,170. Для приготовления напитка 1 *л* сиропа смешивают с 10—11 *л* молока при 85—87° в течение 10—20 мин. Обычно применяют молоко, обезжиренное или с содержанием жира 2%. В этот же напиток может быть добавлен мускатный орех, миндаль и корица. Г. Титов

56442. **Замороженные молочные смеси.** Шуринг (Tips on successful processing of soft-serve frozen product mixes. Sheuring John J.), Food Engng, 1956, 28, № 11, 42—44, 159 (англ.)

Изложена рецептура и технология произ-ва полузамороженных молочных продуктов, получаемых непосредственно из фризера. Эти продукты в мелкорасфасованном виде или в виде массы получили за последние годы широкое распространение в США (годовая выработка ~ 400 млн. долларов). От мороженого они отличаются меньшим содержанием жира и могут быть названы «мягким» мороженым. С. Светов

56443. **Актуальность производста сгущенного молока с сахаром.** Цорцоли (Attualitá del latte condensato zuccherato. Zorzoli Piero), Mondo latte, 1957, 11, № 1, 23—24, 27—29 (итал.; рез. франц., англ.)

Обзор. Библ. 12 назв. А. П.

56444. **Влияние заменителей молочного жира на вкус сухого цельного молока.** Херальд, Паттон (The effect on flavor of using substitute fats in dry whole milk. Herald C. T., Patton Stuart), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 6, 640—644 (англ.)

Испытаны следующие заменители молочного жира: хлопковое, арахидное, соевое, кокосовое (гидрированное и негидрированное) масла и лярд. Установлено, что сухое молоко с заменителями жира, расфасованное в вакууме или в атмосфере инертного газа, хорошо сохранялось без изменения качества по сравнению с цельным сухим молоком. Наиболее стойким оказалось сухое молоко с кокосовым маслом. Образцы такого молока, расфасованные в вакууме, хранились в течение 6 месяцев при ~ 20°, не изменяя своего качества. Н. Бойко

56445. **О содержании влаги в масле и его посолке.** Курков В., Молоч. пром-сть, 1956, № 8, 37

Для произ-ва масла с содержанием влаги 14—15% рекомендуется постановка масляного зерна размером в 3—4 *мм* и прекращение обработки масляного пласта при равномерном распределении влаги в продукте и небольшой «слезе». Для расчета недостающего кол-ва влаги рекомендуется ф-ла Макарьина: кол-во воды= $= T_{вм}\ (A - B)/(100 - B)$, где $T_{вм}$ — теоретич. вес масла, A — необходимое содержание влаги в масле, B — фактич. содержание влаги в пласте масла. Посолку масла следует производить в зерне сухой солью из расчета весной 1,6% к теоретич. весу масла, летом до 1,8%, осенью до 2% и зимой 2,1%. А. Прогорович

56446. Масло без промывки. Эййё (Huuhtelematon voi. Äijö Lauri), Karjantuote, 1955, **38**, № 19, 557—560 (фин.)

Описаны результаты сравнительных опытов по произ-ву промытого и непромытого масла. Непромытое масло содержит на 0,6% больше жира и на 0,011 *мг* % больше диацетила, чем промытое. Для предотвращения пороков бактериологич. происхождения необходимо закрытое охлаждение сливок. Непромытое масло устойчиво при достаточно высоком значении pH. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 33037.

М. А. Тойкка

56447. Содержание токоферола (витамина Е) в голландском масле (в сравнении с каротином и витамином А). Краскер (The total tocopherol (vitamin E) content of Dutch butter. (With reference to the carotene and vitamin A contents). Kruisheer C. J.), Nederl. melk-en zuiveltijdschr., 1955, **9**, № 4, 275—290 (англ.; рез. гол.)

Содержание токоферола (I)в молоке и в масле,так же как каротина (II) и витамина А (III), значительно колеблется в зависимости от сезона получения и в среднем за год составляет в масле 20 γ/*г*, в цельном молоке 88 γ на 100 *г* молока. Установлена корреляция между содержанием I и II, за исключением периода май — август. Отмечена зависимость между содержанием I и II, но наблюдаются значительные колебания.

Р. Токарева

56448. Об изготовлении сыра в Западной Германии и Швейцарии. Лудин (Något om osttillverkningen i Västtyskland och Schweiz. Lodin L. O.), Svenska mejeritidn., 1956, **48**, № 48, 659—660, 662; № 49, 671—672 (швед.)

56449. Состав нерастворимого в воде остатка сыра и его изменение. Климовский Н., Тихомирова Т., Чекалова К., Шляпникова Н., Молоч. пром-сть, 1956, № 7, 28—29

Нерастворимый остаток голландского сыра представляет сложный белковый комплекс. В его состав входят параказеин (П) (82,8—88,1%), его неорганич. фосфорно-кальциевый компонент и белковоподобные в-ва,близкие по своей природе к протеозам(8,1—12,9%). При созревании сыра относительное содержание фосфора в П остается почти постоянным и соответствует его содержанию в П свежего сыра и в казеине молока; следовательно, значительная часть П остается незатронутой ферментативным процессом. Белковоподобные в-ва нерастворимого остатка являются продуктами распада П и представляют,по-видимому, крупные концевые полипептидные цепи П, в составе которых не содержится фосфор.

А. Прогорович

56450. Наличие в сыре посторонних веществ и бактерий, имеющих значение для здоровья. Татчер, Саймон, Уолтерс (Extraneous matter and bacteria of public health significance in cheese. Thatcher F. S., Simon W., Walters C.), Canad. J. Public Health, 1956, **47**, № 6, 234—243 (англ.)

Установлено наличие в сырах различных посторонних в-в, попадающих при получении молока, а также фекальных (*B. coli*, *Str. faecium*) и патогенных (*Salmonella*, *Brucella*, коагулязо-положительные стафилококки) бактерий. Отмечена необходимость более строгого контроля молока и повышения санитарно-гигиенич. условий на з-дах.

В. Богданов

56451. Предварительные опыты по применению колифагов для предотвращения развития в сыре бактерий группы кишечной палочки. Липинская, Стшалковская (Próby zastosowania kolifagów dla przeciwdziałania rozwojowi bakterii z grupy pałeczki okrężnicy w serze. Lipińska Ewa, Strzałkowska Marta), Prace Inst. przem. mleczarsk., 1956, **3**, № 2—9, 19—25 (польск.; рез. русск., англ.)

Из молока и вспученного сыра изолировано 130 штаммов кишечной палочки (КП) и дана их характеристика. Выделены колифаги, растворяющие штаммы КП, из вспученных сыров, молока, сточных вод и др. Проведены опыты по увеличению активности смеси колифагов разного происхождения и акклиматизации их при pH сквашенного молока.Смесь колифагов одинаково действует на *Escherichia coli* и промежуточные типы, штаммы *Aerobacter aerogenec* более устойчивы к действию колифагов. При изучении активности последних в молоке установлено, что они действуют и на чувствительные штаммы КП и на смесь всех штаммов. При применении колифагов при изготовлении сыров наблюдалось некоторое уменьшение развития бактерий КП, нормально появляющихся в молоке и сыре и имеющих разную чувствительность. А. Прогорович

56452. Патогенные организмы в молочных продуктах. Смит (Pathogenic organisms in dairy products. Smith J.), Dairy Sci. Abstrs, 1956, **18**, № 6, 452—468 (англ.)

Обзор. Библ. 71 назв.

А. Г.

56453. Факторы, влияющие на водопоглотительную и водосвязывающую способность мяса. 1. Кермен ди (Milyen tényezók befolyásolják a hús vízfelvevő-és viztartóképességét I. Vizsgáló eljarások. Körmendy László), Élelm. ipar. 1955, **9**, № 8, 252—256 (венг.; рез. русск., англ., нем.)

Изучена водопоглотительная способность мяса на фаринографе Ханкоци-Брабендера. Установлено, что прибор после соответствующего переустройства пригоден для этого определения. Прямое определение водосвязывающей способности проведено испытанием на варку. Определено, что водосвязывающая способность мяса первоначально возрастает с увеличением кол-ва добавляемой в фарш воды, затем резко понижается, в результате чего фарш приобретает крошливую консистенцию и качество продукта понижается. Не установлено существенной разницы в водосвязывающей способности фарша, изготовленного из парного и охлажд. в течение 24 час. мяса.

Г. Юдкович

56454. Об исследовании питательной ценности мяса и мясных продуктов. Шкопкова (Požadavky na výživový výzkumv masném průmyslu. Škopková M. M.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 10, 444—449 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены данные о питательной ценности мяса. Указана необходимость сортировки мяса отдельных видов скота по содержанию жира для определения его питательной ценности. Отмечено, что нет достоверных данных о составе мяса, потребляемого в Чехословакии.

А. Прогорович

56455. Сравнительная оценка различных лабораторных методов определения химического состава сырья и мясных продуктов. Пезацкий, Босак (Próba oceny możliwości zastosowania wybranych metod laboratoryjnego oznaczania składu chemicznego surowców i przetworów mięsnych. Pezacki W., Bosak J.), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 8, 324—329 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Сравнены 6 методов определения воды (I), 4 метода определения жира (II) и 2 метода определения NaCl (III). Для серийных определений наиболее удобным является одновременное определение содержания I и II в аппарате «Ха-Ка» польской конструкции. В обезвоженной и обезжиренной навеске определяют III. Для определения I наиболее точным методом является высушивание ИК-лучами, для определения II — видоизмененный метод Кульмана, для III — метод Рушняка. Все исследованные способы являются слишком длительными.

J. Młodecka

56456. Мясо, высушенное в замороженном состоянии (методом сублимации). II. Механизм окислительной порчи говядины, обезвоженной сушкой с предварительным замораживанием. Таппел (Freeze-dried meat. II. The mechanism of oxidative deterioration of freeze-dried beef. Tappel A. L.), Food Res., 1956, **21**, № 2, 195—206 (англ.)

При сушке мяса оксимиоглобин раскисляется в миоглобин. При хранении и при последующем восстановлении сухого мяса (СМ) миоглобин легко окисляется в метмиоглобин, что является основной причиной раннего появления нежелательного коричневого оттенка. При хранении при 38° СМ реагирует с относительно большими кол-вами атмосферного O_2, но при этом не отмечено р-ций с участием активных карбонильных и аминогрупп, являющихся главной причиной потемнения мяса. Белковая фракция СМ менее устойчива к O_2, чем ранее полагали. На окисление липидов, нерастворимых в эфире, расходуется ~ 50% всего поглощаемого O_2, на окисление растворимых в эфире липидов ~ 10%. Окислительную порчу СМ можно предупредить хранением в атмосфере инертного газа в глубоком вакууме, однако при этом не исключается окисление миоглобина. Превращение миоглобина в карбоксимиоглобин или нитрозомиоглобин стабилизует цвет мяса. Предлагается восстанавливать СМ в воде, насыщ. O_2. Это ускоряет насыщение миоглобина CO_2 и задерживает его окисление. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 53338. Г. Любовский

56457. Индекс солености при качественном определении мясопродуктов. Тильгнер (Der Salzigkeitsindex bei der Qualitätsbeurteilung von Fleischwaren. Tilgner D. J.), Fleischwirtschaft, 1956, **8**, № 12, 741—742 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Под индексом солености (ИС) подразумевается соленость (вкусовое ощущение) чистого р-ра NaCl, идентичная солености исследуемых мясопродуктов. ИС выражается в процентах соответственно конц-ии р-ра NaCl. Для определения ИС служит ряд р-ров с конц-ией 0,8—2,2% и более с интервалами в 0,1%. Соленость образца сравнивают с соленостью 10 *мл* соответствующего р-ра до достижения идентичного вкуса. Установлены нормы солености для ветчины и других вареных изделий: ИС 1,2—1,3% — малосоленый, ИС 1,4% — среднесоленый, ИС > 1,5% — крепко соленый продукт. Для сырокопченых и соленых изделий ИС равен 1,8—1,9%. И. Шахунянц

56458. Созревание сырокопченой колбасы. Сообщение I. Изменение бактериальной флоры при созревании. Нииниваара, Похья (Über die Reifung der Rohwurst. I. Mitt. Die Veränderungen der Bakterienflora während der Reifung. Niinivaara F. P., Pohja M. S.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1956, **104**, № 6, 413—422 (нем.)

Проведены бактериологич. исследования колбас типа салями в процессе произ-ва: непосредственно после шприцевания, после осадки (8 дней), после копчения (7 дней) и после хранения (14 дней). Обнаружено 215 различных видов бактерий: микрококки, грамотрицательные и грамположительные короткие и длинные палочки, стрептококки, так называемые бациллококки и дрожжи. Приведены данные о наличии отдельных видов бактерий в различных стадиях произ-ва. С. Елманов

56459. Тепловая обработка говядины. V. Характер распределения температур в мясе в процессе стерилизации консервов при высоких температурах автоклава. Гурвич, Тишер (Heat processing of beef. V. Temperature distribution patterns during processing of beef at high retort temperatures. Hurwicz H., Tischer R. R.), Food Res., 1955, **20**, № 5, 399—414 (англ.)

Эксперим. исследование распределения т-р внутри банки 300×308 в процессе стерилизации консервов из говяжьего мяса (огузок) при 6 т-рах автоклава в пределах 107,2—157,2° показало наличие отклонений от теоретич. предположений. Зоны наибольшего отставания нагрева фактически смещены относительно геометрич. центра банки и расположены в средней горизонтальной ее плоскости, образуя кольцевое пространство. Форма изотермич. линий ближе к кардиоиде, чем к эллипсу. Такое расположение зоны наиболее низких т-р объясняется анизотропией говядины и неравномерностью распространения тепла в начале процесса. Часть IV см. РЖХим, 1957, 33068. Г. Любовский

56460. Влияние процессов охлаждения и замораживания на товарные качества мяса индеек. Спенсер, Матсон, Стейделман, Аренс (The effect of cooling and freezing procedures on consumer acceptability factors of turkey meat. Spencer J. V., Matson W. E., Stadelman W. J., Ahrens M. C.), Food Technol., 1956, **10**, № 1, 16—18 (англ.)

Исследовалось влияние нескольких методов охлаждения на внешний вид, изменения веса и нежность мяса индеек, замороженных при —17, —20 и —40° до достижения т-ры —15° в толще грудного мускула. Тушки, охлажд. в воде, имели наилучший внешний вид и привес при охлаждении и замораживании, но потери веса при оттаивании и кулинарной обработке у них были наибольшие. По нежности мяса они не отличались от тушек, охлаждена. На воздухе, обернутыми во влажное полотно или в полиэтиленовых пакетах. Мясо индеек, замороженных без предварительного охлаждения, было менее нежно. С понижением т-ры замораживания улучшался внешний вид тушек, особенно у индюшат и молодых индюков. Г. Любовский

56461. Определение степени свежести мяса птиц. Житенко П. В., Тр. Моск. вет. акад., 1956, **17**, 60—66

Для исследования свежести мяса птиц предложен комплекс определений: бактериоскопия мазка-отпечатка, величина pH, проба на NH_3 с реактивом Несслера, бензидиновая проба, амино-аммиачный показатель, цветная р-ция на микробные токсины, коэфф. титруемая кислотность—окисляемость. Разработаны показатели каждого определения для свежего, условно-годного и несвежего мяса птиц. При исследовании небольшого кол-ва тушек можно ограничиться качеств. пробами определения NH_3, бензидиновой пробой и исследованием мазка-отпечатка. А. Прогорович

56462. Определение качества куриных и утиных яиц и их различие. Зенс (Zur Qualitätsbeurteilung der Hühner-und Enteneier und zur eindeutigen Unterscheidung derselben. Sens H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1957, **8**, № 1, 9—11 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. И. Ш.

56463. Вкладыши из пластмасс для транспортирования яиц.— (Réalisations des oeufs sous coquille plastique.—), Techn. emballage, 1956, № 22, 517 (франц.,

Описана упаковка яиц в кубики из полиэтилена-обеспечивающая оптимальные условия транспортиро) вания и хранения. Л. П.

56464. Рыба как сырье для пищевой промышленности. Хен (Fisk som råstoff i naeringsmiddelindustrien. Heen Firik), Tímarit Verkfraedingafélags Íslands, 1956, **41**, № 4, 3—11 (норв.)

Обзорная статья по вопросам пищевой ценности и способам консервирования рыбы. А. П.

56465. Изучение процесса порчи водных промысловых. XXI. Рассмотрение порчи различных видов рыб. 4. Разница в количественном содержании гистидина

внутри клеток и межклеточном пространстве. Симидзу, Хибики (水産物の腐敗に關する研究・XXI.魚種による腐敗の相違についての考察(4).細胞内外における腐敗基質の濃度差について．清水亘，日引重幸），日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient Fish., 1955, **21**, № 5, 357—360 (японск.; рез. англ.)

Проведено определение гистидина в стекающем соке свежей, замороженной и соленой рыбы, в отпрессованном соке, а также в остатке после стекания и отпрессовывания. Установлено, что конц-ия гистидина в остатке рыбы после стекания и отпрессовывания сока выше, чем в соке, полученном при свободном стекании и при прессовании, особенно эта разница заметна для соленой рыбы. Предполагают, что гистидин содержится в большем кол-ве внутри клеток, чем в межклеточном пространстве, что и является причиной различного образования гистамина в портящейся рыбе разных видов. Часть XX см. РЖХим, 1957, 53349. В. Гурни

56466. Новый метод хранения свежей рыбы. Сильверман, ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΕΩΣ ΤΗΣ ΝΩΠΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΙΧΘΥΩΝ MILTON SILVFRMAN) Алица, 1956, **9**, № 108, 283—284 (греч.)

Применение антибиотиков. Г. М.

56467. Оценка качества рыбы. Недстранд (Bedömning av fisk. Nedstrand Agne), Nord. hyg. tidskr., 1956, **37**, № 5—6, 97—103 (шведск.; рез. англ.)

Кратко освещены посмертные изменения, происходящие в мясе рыбы, указаны различные методы определения степени свежести рыбы. Указано, что органолептич. исследование достаточно только для оценки качества небольшого кол-ва рыбы, для оценки крупных партий рыбы необходим хим. анализ. Рекомендованы два метода исследования: 1) определение кол-ва азотистых оснований и 2) йодометрич. титрование. Указаны паразиты рыбы, имеющие значение при оценке ее качества. А. Прогорович

56468. О вкусовых качествах рыбных продуктов и их стойкости при хранении. Биглер (Die gegenseitige Beeinflussung von Geschmack und Haltbarkeit bei Fischwaren. Biegler Peter), Fischwaren- und Feinkostind., 1956, **28**, № 8, 144—147; № 12, 232—233 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 17756 А. Е.

56469. Охлаждение рыбы и рыбных продуктов с помощью цепи холодильников от мест улова до мест потребления. Мошелль (Die Kühlung von Fischen und Fischwaren unter Einhaltung der Kühlkette vom Fangplatz bis zum Verbraucher. Moschell Joachim), Wiss. Z. Humboldt.-Univ. Berlin. Math.— naturwiss. Reihe, 1955/56, **5**, № 3, 245—251 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Обсуждаются преимущества и недостатки различных способов замораживания, упаковки, перевозки, хранения и использования рыбы и рыбных товаров. Лучшим является быстрый способ замораживания свежей рыбы при т-ре —20 и —35° с последующим глазурованием или обработкой альгинатом, а также быстрое замораживание рыбного филе с последующей упаковкой его в пергамент или лакированный целлофан. Длительное хранение рыбы должно производиться при —20° и относительной влажности 90—95%. Лучше оттаивать рыбу на льду. Рыбное филе рекомендуется обжаривать без предварительного оттаивания. С. Елманов

56470. Влияние температурного режима посола рыбы на выход соленых рыботоваров. Черногорцев А. Н., Тр. Астрахан. техн. ин-та рыбн. пром-сти и х-ва, 1956, вып. 3, 45—59

Изучено влияние постоянных и переменных температурных режимов на выход соленого филе судака при сухом и тузлучном способах посола. Установлено, что выход крепкосоленой рыбы при теплом посоле значительно меньше выхода продукции при холодном посоле. Повышенный процент выхода крепкосоленой рыбы холодного посола полностью теряется при повышении т-ры в процессе хранения или при уборке и транспортировании продукции в неохлажд. условиях. На выход малосоленой рыбы не оказывает влияния применяющаяся на практике т-ра посола (> 0°), также незначительно ее влияние на выход среднесоленой рыбы. А. Прогорович

56471. Объективный показатель степени созревания кильки пряного посола. Черногорцев А. П., Тр. Астрахан. техн. ин-та рыбн. пром-сти и х-ва, 1956, вып. 3, 61—73

Степень созревания пряной кильки объективно характеризуется кол-вом амино-аммиачного азота (амино-аммиачный показатель (АП)) в мясе рыбы. АП для созревшей и готовой к употреблению пряной кильки равен 360 *мг* на 100 *г* мяса рыбы. Для производственного контроля предложена методика определения АП и одновременного определения азота летучих оснований. А. Прогорович

56472. Применение ацетоно-водных смесей для экстракции и быстрого определения жира в биологических материалах, в частности в рыбных продуктах. Дамбергс (Acetone-water mixtures for the extraction and rapid estimation of fats of biological materials, particularly fish products. Dambergs N.), J. Fish. Res. Board Canada, 1956, **13**, № 6, 791—797 (англ.)

Установлена возможность быстрого и полного извлечения жира из образцов свежей рыбы (треска, сельдь) и рыбной муки ацетоно-водными смесями при 2-кратном нагревании с обратным холодильником. Максим. кол-во жира извлекается ацетоном, содержащим 20—30% воды, миним.— при содержании 3% воды. Это явление связывается с гидратацией белков. Оптимальное кол-во р-рителей 10 *мл* на 1 *г* сухого в-ва. Оптимальное время каждой экстракции 30 мин. Предложен метод определения жира: 3—5 *г* рыбной муки или 5—25 *г* свежей рыбы заливают 50 *мл* р-рителя, нагревают 30 мин. с обратным холодильником, фильтруют, остаток промывают 30 *мл* ацетона и повторно экстрагируют таким же объемом р-рителя с иным соотношением ацетона и воды. Мисцеллы 1-й и 2-й экстракций выпаривают, жир растворяют в 30 *мл*, вытяжки декантируют и после выпаривания эфира жир сушат и взвешивают. А. Юдицкая

56473. Опыты по улучшению качества консервных банок из черной жести. Герман, Мюллер (Versuche zur Qualitätsverbesserung von Schwarzblech Konservendosen. Herrmann J., Müller B.), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 6, 178—179 (нем.)

Исследовалась устойчивость против коррозии цельнотянутых и со сварным швом банок из черной лакированной жести при хранении их с сельдью в масле, в томатном и горчичном соусе и треской в собственном соку. Степень коррозии определяли по балльной системе. Хранение проводили при 0°—5° в течение 1,5 года. Установлено, что цельнотянутые банки выдержали испытание удовлетворительно, банки со сварным швом оказались пригодными только для слабо корродирующих консервов (сельдь в масле или в томатном соусе). Начало см. РЖХим, 1957, 39846. А. Емельянов

56474. Переработка внутренностей трески и пикши. I. Лабораторные опыты. Фриман, Хугленд (Processing of cod and haddock viscera: I. Laboratory experiments. Freeman H. C., Hoogland

P. L.), J. Fish. Res. Board Canada, 1956, **13**, № 6, 869—877 (англ.)

Изучено получение кормовой муки из неиспользуемых в настоящее время внутренностей (исключая печень) трески и пикши автолизом и последующей сушкой автолизата. Установлено, что автолиз свежих внутренностей проходит полностью за 3—4 суток при pH 1—8 и 25—37° без добавления других ферментов, помимо имеющихся в сырье. При проведении автолиза при естественном pH 6,5—6,8 к сырью добавляют 0,1% $NaNO_2$ в качестве консерванта. Последний частично разрушается при автолизе и последующей сушке, его содержание в готовом продукте не превышает 20 γ /г. Наиболее экономичная сушка в барабанной сушилке. Готовый продукт имеет до 90% растворимых в воде в-в и содержит (в %): 7,4—8,6 влаги, 11,47—11,70 общего азота, 4,48—5,94 жира, 8,87—8,94 золы и (в γ/г): 11,9—43,4 $NaNO_2$, 1,05—1,30 тиамина, 14,4—16,8 рибофлавина, 66—99 ниацина, 51—82 пантотеновой к-ты, 0,76—0,88 витамина B_{12}. Автолизат, после обезжиривания, может быть использован для пищевых целей,а также служить сырьем для приготовления бактериологич. сред и получения аминокислот. Полученный жир содержит 9—12% холестерина. А. Юдицкая

56475. Исследование кофе и экстрактов из него. **Б е г е р** (Über Untersuchungen von Kaffee und Kaffeeaufgüssen. B ö g e r G.), Pharmazie, 1955, **10**, № 9, 541—543 (нем.)

Предложен упрощенный метод контроля правильности предписанной дозировки кофе (5 *г* бобов на 150 *мл*)по содержанию кофеина в бобах и в экстракте из них, выполняемый в течение 8—9 час. и позволяющий устанавливать нарушения в отпуске норм кофе содержателями гостиниц, ресторанов и проч. Для получения правильных результатов (98% содержащегося в бобах кофеина) необходимо измельчение бобов до величины частиц не более 1 *мм*, экстракция хлф. в течение 1 часа и определение в экстракте чистого кофеина. Для точного испытания заваренного кофе необходимо анализировать также завариваемые бобы. Ю. Вендельштейн

56476. Двухстебельная культура табака — новый метод получения тонких оберточных листьев для сигар. **Ф р и м м е л ь** Dvoustonkov'akultura-nová metoda k získání jemných krycích listů pro doutníky. F r i m m e l F r a n t.), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 8, 394—399 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Описаны результаты опытов по выращиванию двухстебельного табака с широкими листьями, применяемого для обертки сигар. Дана технологич. оценка такого табака в качестве сырья для табачной пром-сти. Е. Шнайдер

56477. Влияние сушки табачных листьев на качество сырья. **Д р а г о н** (Wpływ suszenia liści tytoniowych na jakość surowca. D r a g o n J a n), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 9, 311—314 (польск.)

Рассмотрены процессы, протекающие в табаке при трубо-огневом, огневом и теневом способах сушки. Второй способ ценен тем, что табак, пропитанный креозотом дыма, имеет приятный, характерный запах сушеных слив, хотя теряет большие кол-ва яблочной и щавелевой к-т. Никотин подвергается быстрому разложению при высоких т-рах сушки. З. Фабинский

56478. К вопросу содержания полифенольных веществ в связи с окраской табака. **А с м а е в П. Г., Ю н о ш е в В. К.,** Табак, 1957, № 1, 43—44

Изучена динамика изменения неокисленных форм полифенольных в-в (I) в зависимости от способов сушки. По мере увеличения сроков сушки табака происходит уменьшение кол-в неокисленных I, особенно хлорогеновой и кофейной к-т, при переходе от огневых к солнцевым табакам, что сопровождается интенсификацией окраски водн. вытяжек. Следовательно, изменение окраски табачных листьев связано с окислением I. Более темные тона табаков подвальной сушки объясняют более глубоким окислением и конденсацией I, не исключено влияние р-ций аминокислот с сахарами. Г. Новоселова

56479. Пути повышения равномерности влажности табака в мешках. **П о п о в а Л. П., А б о л и н а А. Я.,** Табак, 1957, № 1, 27—29

Опытами с табаками различных ботанических и товарных сортов установлена необходимость раздельного увлажнения табаков с применением различных режимов в зависимости от влагоемкости для достижения равномерной влажности табака в партии. Не все табаки следует увлажнять до одного уровня, необходимо учитывать способность к отдаче влаги при охлаждении и обработке. При увлажнении табака по группам со сходной влагоемкостью достигается бо́льшая равномерность влажности, чем при увлажнении ме́шки. Недостаток способа — организационная сложность. Возможен второй вариант: ящики с табаком неодинаковой влагоемкости одновременно выдерживать в ТУМ в одинаковых условиях в течение различного времени. Г. Новоселова

56480. Влияние углекислоты воздуха на изменение кислородного показателя в процессе ферментации табака. **Т о т у б а л и н Н. Н.,** Табак, 1957, № 1, 41—43

Изучены различия в скорости ферментации табака, свободно омываемого воздухом, и в тюках. Для табака сорта Самсун т-ра воздуха внутри тюков была выше т-ры воздуха камер с начала второго периода процесса. Влажность воздуха также была выше внутри тюков. Климатич. режим в тюках благоприятствовал более быстрому прохождению ферментации, однако кислородный показатель обеих групп падает почти одновременно. Очевидно накопление CO_2 внутри табачных тюков тормозит падение кислородного показателя.

Г. Новоселова

56481. Прокторно-камерный метод ферментации табака. **Б р ы д а** (Proktorowo-komorowa metoda fermentacji tytoniu. B r y d a J ó z e f), Techn. przem. spożywcz, 1956, **5**, № 10, 353—354 (польск.)

Рассмотрены преимущества применения машин Проктора, через которые пропускают на транспортере из проволочной сетки табак, влажность которого выравнивается сушкой при 80°, и увлажнением влажным воздухом. Затем табак прессуют в тюки весом 30 *кг* и подвергают ферментации. Применение этого метода дает возможность принимать табак россыпью и стандартизировать его влажность. З. Фабинский

56482. Электроферментация табака. **И л ь и н Г. С.,** Табак, 1957, № 1, 37—41

На Сухумском табачноферментационном з-де проведена электроферментация табака (ЭФ) при напряжении 120 *в* (50 периодов в секунду). Процесс ЭФ длится 5—6 суток, послеферментационный —3 суток (контрольная ферментация заканчивается в течение 22 суток). Табак, признанный сферментированным,отличается более светлой окраской и лучшими технологич. свойствами. При ЭФ табака ферменты сохраняются в активном состоянии и автолиз протекает нормально. Изменения хим. состава при ЭФ близки к наблюдаемым при внесезонной ферментации. Г. Новоселова

56483. О токсичности дыма и о защитном действии фильтров для сигарет. **М и л л е т т и, Б ь я н к и н и** (Sulla tossicologia del fumo e sull'azione difensiva dei filtri per sigarette. M i l l e t t i M a r i o, B i a n c h i n i E n z o), Chimica, 1956, **52**, № 12, 511—513 (итал.)

Обзор. Библ. 19 назв. А. М.

56484. Сигареты с фильтрующими мундштуками и законодательство по табаку. **Р и б о** (Filterzigaretten

und die Tabak-VO. **R i b o t E u g e n**), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 10, 253—255 (нем.)

Потребление сигарет с фильтрующими мундштуками в ФРГ увеличилось с 3,9% в 1943 г. до 20% в 1956 г. Поглощение никотина фильтрами может быть доведено почти до 100%, но такие сигареты не имели бы сбыта из-за ослабления аромата и вкуса; во всех распространенных марках сигарет поглощение никотина составляет около 30%. Дано сравнение результатов определения поглощающей способности фильтров сигарет в отношении никотина и смол при выкуривании методами Пфиля или Валя и Гейля. Г. Диккер

56485. Психрометр для измерений в малых объемах. А л е к с е е в Н. Н., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 8, 141—144

При контроле произ-ва табака определение относительной влажности воздуха с помощью психрометра неосуществимо в малых пространствах из-за значительного размера психрометра и невозможно для дистанционных измерений. Кроме того, в малых объемах воздуха испаряющаяся с мокрого термометра влага будет вносить значительную погрешность в измерения. Сконструирован микропсихрометр, лишенный указанных недостатков, имеющий 3 медно-константановых термопары, одна из которых может погружаться в воду и служить мокрым термометром и, вместе со второй, составлять дифференциальную термопару для измерения психрометрической разности, а третья служит сухим термометром. Погрешность при определении влажности микропсихрометром в диапазоне т-ры воздуха от 0° до 80° составляет ⩽1%. Г. Диккер

56486. Удаление кислорода предотвращает прогоркание майонеза. Б л у м, С к о ф и л д, С к о т т (Oxygen removal prevents rancidity in mayonnaise. **B l o o m J a c k, S c o f i e l d G e o r g e, S c o t t D o n**), Food Packer, 1956, **37**, № 13, 16, 34 (англ.)

При хранении майонеза, содержащего препарат оксидазы и каталазы, происходило связывание кислорода с образованием глюконовой к-ты из глюкозы. Опытные образцы, хранившиеся при 16—24°, через 6 месяцев сохранили первоначальный цвет и свежий вкус (перекисное число изменилось незначительно). Глюконовой к-ты образовалось небольшое кол-во, не влияющее на вкус майонеза. Контрольные образцы через 3 месяца начали прогоркать, а через 4 месяца обесцвечиваться. А. Кононов

56487. Упаковка пищевых продуктов. П е й н (The packaging of foodstuffs. **P a i n e F. A.**), Food, 1955, **24**, № 289, 360—365 (англ.)

Рассмотрены два метода оценки защитных свойств упаковки против проникновения влаги в продукты, содержание влаги которых изменяется в зависимости от изменения относительной влажности окружающего воздуха. Определяется время, в течение которого упакованный продукт достигает «критич. влажности», выше которой он начнет портиться. Первый метод основан на периодич. взвешивании различным образом упакованных продуктов в условиях хранения их при повышенной т-ре и относительной влажности и определении (по графику) времени, в течение которого продукты достигнут «критич. влажности». Метод дает возможность судить о сравнительной ценности того или иного способа упаковки, но не дает указаний на безопасные сроки хранения продукта в условиях, отличающихся от условий, принятых при испытании. По второму методу определяется время, в течение которого прирост влаги в упакованном продукте достигнет половинной величины всего прироста влаги, который может быть получен продуктом в данных атмосферных условиях, что непосредственно характеризует качество упаковки и дает возможность определить срок хранения продукта в данной упаковке. О. Светов

56488. Упаковочные материалы. Б р а у н (There's no ideal packaging material. **B r o w n W. E.**), Paper, Film and Foil Converter, 1957, **31**, № 1, 19—23 (англ.)

Перечислены требования, предъявляемые к свойствам упаковочных пленок и практич. возможности изготовления их. А. К.

56489. Применение пластмасс в пищевой промышленности и виноделии. Н е г р (Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire et en oenologie. **N è g r e E.**), Progr. agric. et vitic., 1955, **143**, № 16—17, 227—231 (франц.)

Популярно описаны получение, свойства и применение термопластич. и термореактивных пластмасс в пищевой пром-сти и виноделии, главным образом в качестве упаковочных материалов. И. Рез

56490. Алюминий как материал для упаковки пищевых продуктов при морских перевозках. П р е в о (L'aluminium-un materiau d'emballage pour l'expédition de produits alimentaires vers les territoires d'outremer. **P r e v o t**), Études outre-mer, 1956, **39**, nov., 319—324. Discuss., 324—325 (франц.)

56491. II Международный симпозиум в Амстердаме, посвященный посторонним и синергетическим веществам, добавляемым в пищевые продукты. К р а у з е (II międzynarodowe sympozjum w Amsterdamie poświęcone sprawie substancji obcych i synergicznych w żywności 9 12.7.1956 r. **K r a u ś e S t a n i s ł a w**), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, **8**, № 1, 85—106 (польск.)

56492. Порог ощущения. Часть 2. О запахе растворов диацетила и уксусной кислоты. Н о с и р о (刺戟テスト．第2報．匂いについて．野白喜久雄)，日本釀造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, **51**, № 10, 55—54 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что человек более отчетливо ощущает запах диацетила и уксусной к-ты, чем их вкус. Часть I см. РЖХим, 1957, 43205 А. Кононов

56493. Мойка оборудования при помощи брандспойта. М е р д о к, Б р о к о (Downs cleaning time with pressure gun. **M u r d o c k D. I., B r o k a w C. H.**) Food Engng, 1956, **28**, № 11, 51—52, 143 (англ.)

Описана установка для промывки оборудования на предприятиях пищевой пром-сти. Моющий р-р из центрального резервуара поршневым насосом по трубопроводу подается в отдельные точки з-да и через брандспойт при давл. 14—21 *атм* струя р-ра направляется на объект. Исключено применение пара и щеток, ускоряется и упрощается очистка. Приведена схема установки. С. Светов

56494. Контроль качества воды в пищевой промышленности. Ф и н г л ь. (Zevedení analytické superkontroly vogních zdroju v potravinářskem průmyslu. **F i n g l J o s e f**), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 6, 305 (чешск.)

56495 К. Техника в пищевой промышленности. Том 3. С л а в и ч е к (Potravinářské inżenýrství. 3. díl. **S l a v í č e k E m i l**, Praha, SNTL, 1956, 144 [1] s., il., 12,30 Kčs) (чеш.)

56496 К. Микробиологический контроль консервного производства. Р о г а ч е в а (Mikrobiologická kontrola konservárenskeho průmyslu. **R o g a č e v a A. I. Z** ruš. Zbraclav, PMT, 1956, 121 S.) (чешск.)

56497 К. Химико-технологическое исследование сельскохозяйственных культур. Г о р е л (Chemicko-technologické rozbory zemědělských plodin. **H o r e l J a n**. Praha, SZN, 1956, 196 s., il., 13 Kčs.) (чешск.)

56498 К. Шоколад и конфеты. Научные и технологические основы производства шоколада и конфет. П а р л о в (Schokolade und Konfekt. Die naturwis-

senschaftl. u. technolog. Grundlagen f. d. Schokoladenmacher u. Konfektmacher. Parlow Reinhold. Berlin, Cram, 1956, VIII, 198 S., ill., 15.80 DM) (нем.)

56499 К. **Руководство для практических занятий по молочному делу. Димов, Минева** (Ръкводство за практически упражнения по млекарство. Димов Н., Минева П. София, Земиздат, 1956, 159 стр., ил., 3.90 лв.) (болг.)

56500 К. **Молочный казеин и продукты, получаемые из него. Иванов, Конфонтов** (Млечният казеин и продуктите, добивани от него. Иванов Иван Хр., Конфортов Анри С. София, ЦКС, 1956, 108 стр., ил., 2.80 лв.) (болг.)

56501 К. **Биохимия молока и молочных продуктов. Учебник для техникумов молоч. пром-сти. Инихов Г. С.** М., Пищепромиздат, 1956, 295 стр., илл., 7 р. 75 к.

56502 К. **Сортоведение и ферментация табака. (Учебн. пособие для вузов пищ. пром-сти). Асмаев П. Г.** М., Пищепромиздат, 1956, 396 стр., илл., 12 р.

56503 Д. **Изучение ускорения процесса созревания сыра при добавлении микроэлементов в молоко. Хёйссер** (Untersuchungen über die Reifungsbeschleunigung bei Käsen durch Zugabe von Spurenelementen zur Kesselmilch, Häußer Otto, Diss. Landwirtsch. H., Hohenheim, 1954, 53 S., ill.) (нем.)

56504 С. **Зерновые продукты. Методы испытаний. Определение кислотности** (Przetwory sbożowe. Oznaczanie kwasowości). Польск. стандарт, PN, A-74007, 1955 (польск.)

56505 П. **Зерновые продукты. Стейнер** (Cereal products. Steiner E. R.) [Whitworths Holdings, Ltd]. Англ. пат. 719870, 8.12.54

Зерна пшеницы, риса или кукурузы, освобожденные от внешних оболочек и отрубей, если нужно, крупноразмолотые и доведенные до однородной влажности 22—28%, обрабатывают острым паром при 100° до клейстеризации крахмала и денатурации белков. После варки и (при желании) расплющивания в хлопья зерна быстро высушивают до влажности ⩽3% путем равномерного распределения на ленте, движущейся в инертной атмосфере (напр., в атмосфере отработанных газов от газовых горелок) через сушильную печь при т-ре 199—127° при атмосферном давлении или при более низкой т-ре при пониженном давлении. С. Светов

56506 П. **Способ улучшения хлебопекарных качеств муки** (Menettelytapa leivän leipomista ja sitä varten tarkoitetun jauhon valmistamista varten) [Unga Ltd]. Фин. пат. 27765, 11.07.55

Муку одного или нескольких сортов обрабатывают в потоке формальдегидом в кол-ве 15—100 ч. на 1 млн. ч. муки. Обработке подвергают муку с небольшим содержанием клейковины. М. Тойкка

56507. П. **Способ улучшения хлебопекарных свойств муки добавлением к муке или тесту из нее растворимых или набухающих производных целлюлозы. Ренчлер** (Sätt att förbättra bakförmågan hos mjöl genom tillsats av lösliga eller svällbara cellulosaderivat till mjölet eller den därav framställda degen. Rentschler M. J.) [F. A. Schnurink]. Швед. пат. 148984, 1.03.55

К муке до изготовления теста или к тесту во время его приготовления добавляют производное целлюлозы, способное растворяться или набухать (преимущественно эфиры целлюлозы), в сухом виде или в виде р-ра в кол-ве ⩾0,25%, чаще все 1—2% к весу муки. Л. Кондратьева

56508 П. **Пищевой пылевидный состав. Блок, Рознер, Гудман** (Edible dusting composition. Block Zenas, Rosner George J., Goodman Abraham H.) [Doughnut Corp. of America]. Пат. США 2739896, 27.03.56

Пищевой сладкий пылевидный состав для покрытия пончиков улучшает их вкус, придает привлекательный вид и стойкость при хранении во влагонепроницаемой таре при высокой влажности воздуха. Состав содержит (в %): безводн. глюкозы 13—43,5; гидратированной глюкозы 43,5—74; пищевого жира (т. пл. 23,9—58,9°) 4—8; крахмала (напр., кукурузного) 4—20 (лучше 5%). Если кол-во безводн. глюкозы >50% от общего кол-ва глюкозы, то пончики высыхают. Глюкозу применяют в виде порошка, проходящего через сито 200 меш. в кол-ве не менее 55%. Т-ра плавления жира должна соответствовать климату и сезону года. Предпочитают жир с т. пл. 37,8—43,3°, напр. гидрогенизированное кокосовое масло (т. пл. 43,3°). Крахмал можно исключить, тогда кол-во безводн. глюкозы должно составлять 15—50% от всего кол-ва глюкозы (лучше 25—35%). Приведена номограмма для определения оптимальных соотношений количеств ингредиентов состава. А. Кононов

56509 П. **Приготовление сладкого блюда из бобового теста. Ямадзаки** (羊羹の製造法・山崎秀雄), Японск. пат. 3030, 4.05.55

Сахар-песок, бобовую пасту и агар нагревают, смешивают, затем охлаждают естественным или искусств. путем и отверждают, после чего помещают в аппарат, который под давлением пропускает массу через малые отверстия. Формованную массу закладывают в жароупорные формы, нагревают на пару, после запекания ее сушат и охлаждают. Пример: В проспиртованной двухстворчатой раковине моллюска проделывают отверстия, после чего тщательно промывают и сушат; внутреннюю сторону створок смазывают тонким слоем масла и раковину закрывают. Смешанную массу закладывают в аппарат и через отверстия в аппарате и раковине под давлением наполняют внутреннюю полость последней. Отверстия в раковине закрывают, запечатывают створки и раковину пропаривают 2—5 мин. После запекания массы раковину перекладывают в сушильный аппарат на 1—2 мин., после чего заливают желатиной и охлаждают. При употреблении в пищу раковину открывают и извлекают содержимое. В. Гужавин

56510 П. **Метод окрашивания цитрусовых плодов. Тулмин** (Method of coloring citrus fruits. Toulmin Harry A. Jr) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 739897, 27.03.56

Окрашивание устраняет неравномерность окраски кожуры (пятна зеленых пигментов) зрелых цитрусовых плодов. Плоды по конвейеру проходят через холодную и горячую воду и через горячий р-р желтого пищевого жирорастворимого красителя, где происходит подготовка их к окрашиванию натуральными пигментами. Т-ра горячей воды и красителя (70—90°) достаточна для расширения пор кожуры плодов. Затем, скатываясь по наклонной плоскости, плоды равномерно опрыскиваются 5—25%-ной суспензией пигментов, извлеченных из кожуры зрелых плодов (каротин, ксантофилл и антоциан). Для стабилизации пигментов к суспензии добавляют 0,01—0,10% (по весу) нафтола желтого S. Можно также добавить 0,10—0,50% пищевого эмульгатора. Окрашенные плоды падают на бесконечную ленту конвейера, на которой струя холодного воздуха охлаждает их и удаляет летучий р-ритель. Для усиления и ускорения окрашивания плодов в камеру для опрыскивания вводят этилен или смесь его с другими газообразными ненасыщ. углеводородами. Опрыскивание можно заменить погружением или смазыва-

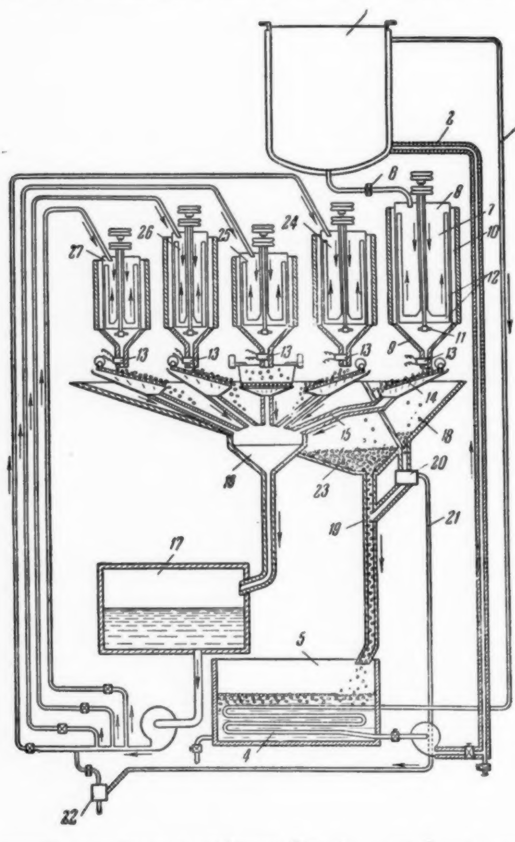
нием кистью. Способ пригоден для бахчевых культур.
А. Кононов

56511 П. Способ концентрирования растворов, в частности плодовых и овощных соков. Х е й с с (Verfahren zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von Frucht- und Gemüsesäften u. dgl. H e i s s R u d o l f) [Neuerburg-Obsterei K. G.] Пат. ФРГ 945427, 5.07.56

При концентрировании р-ров вымораживанием для компенсации нагрева при отделении льда центрифугированием и уменьшения потерь холода предлагается предварительно охлаждать помещение и оборудование до 0°, а также дополнительно вводить холодный воздух при центрифугировании. Я. Штейнберг

56512 П. Метод обезвоживания путем вымораживания. У э н з е л б е р г е р (Method of dehydration by freezing. W e n z e l b e r g e r E l w o o d P a u l) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2735779, 21.02.56

Предлагается схема установки для многоступенчатого вымораживания влаги из жидкости (напр., при концентрировании плодового сока). Сырой сок загружается в бак *1* и охлаждается там до 1° смесью воды со льдом,



которая поступает в рубашку бака *1* по трубе *2*, отводится по трубе *3* и в свою очередь охлаждается в змеевике *4*, размещенном в баке *5*. Охлажденный сок через вентиль *6* с электрич. приводом поступает в морозилку *7*, которая состоит из бака *8* с конич. дном *9*. Цилиндрич. часть *8* снабжена охлаждающей рубашкой *10*, и вся *7* теплоизолирована. Внутри *8* смонтированы две мешалки: центральная — с лопастями *11*, делающими 800—900 об/мин, и периферийная — с лопастями-скребками *12*, делающими 125 об/мин в противоположном направлении; остальные морозилки отличаются от *7* только размерами. В процессе охлаждения сока в *7* на *8* намораживается лед, который удаляется лопастями *12* и осыпается в *9*. Периодически вентиль *13*, также с электрич. приводом, открывается, и сок вместе со льдом разгружается на вибрирующее наклонное сито *14*. Жидкость проходит через *14* и по трубе *15* через сборник *16* попадает в бак *17*. Кристаллы льда сбрасываются в бункер *18* и по трубе *19* попадают в *5*, где тают, охлаждая смесь в *4*. Так как наиболее крупные кристалы льда из *7* увлекают некоторое кол-во сока, то эта морозилка имеет отдельный бункер для льда и дополнительный фильтр *20*, откуда фильтрат поступает по трубе *21* в сборник *22*. Все другие морозилки имеют общий бункер *23* и сита с постепенно уменьшающимися размерами отверстий. Из *17* сок насосом через соответствующий вентиль подается во вторую морозилку *24*, а затем в последующие — *25*, *26* и *27*. После обработки в *27* сок выпускается в *22* и выводится из установки. Все морозилки охлаждаются двумя холодильными установками (*7* и *24* присоединяются к одной, а *25*, *26* и *27* — к другой) и работают при постепенно понижающихся т-рах; т-ра сока при выходе из *7* равна — 8° и после следующих соответственно — 10,5, —13,5, —16 и —19°. Включение соленоидов вентилей *6* и *13* на морозилках производится от общего переключательного механизма. А. Ровинский

56513 П. Приготовление молочного напитка. К а в а г у т и, И и м у р а (乳酸飲料の製造方法・川口良三郎，飯村良平)，Японск. пат. 5283, 29.07.55

Раствор, содержащий белки молока, смешивают при 70—95° с р-ром винной или лимонной к-ты, подслащивают, ароматизируют и получают напиток. При содержании 1% белков кислотность р-ра органич. к-т должна быть 0,24—0,33%, при 2% соответственно 0,6—1,05%. П р и м е р. К 1 *л* восстановленного обезжиренного сухого молока с содержанием 1,54% белков молока добавляют 73 *см*³ р-ра органич. к-ты с первоначальной кислотностью 6,56%, нагревают до 85°, вводят 125 *г* тростникового сахара и ароматизирующие в-ва, разливают в бутылки и пастеризуют 30 мин. при 90°.
В. Гужавин

56514 П. Способ определения белков в молоке. Х а н с с о н (Förfarande för bestämning av äggvitehalten i mjölk. H a n s s o n H. E. W.). Швед. пат. 151565, 20.09.55

От одного образца молока берут две пробы, одну из них предварительно насыщают в-вом, сильно деполимеризирующим казеин молока, вторую — в-вом, осаждающим белки молока, затем по разности показателей преломления света р-ров, получаемых от обработанных разными способами двух проб молока, определяют показатель для расчета содержания белков в молоке.
Л. Кондратьева

56515 П. Производство масла (Manufacture of butter) [Unilever Ltd]. Австрал. пат. 167202, 22.03.56

Патентуется метод произ-ва консервированного стерилизованного масла из сливок, содержащих 80% жира, предусматривающий поддержание т-ры, при которой сливки выходят из сепаратора, во время их смешения с каким-либо ингредиентом, а также во время наполнения банок и герметич. их укупорки без охлаждения. Герметически укупоренные банки нагревают до 100—120°, после чего охлаждают до 0—20° для того, чтобы вызвать обращение фаз. Е. Жданова

56516 П. Способ охлаждения масла, маргарина и других подобных жиров непосредственно после их изготовления холодной водой. С а х а р и а с с е н (Sätt att direkt kyla fettprodukter, sasom smör, marga-

rin och dylikt medelst kyvätska i ett kontinuerligt törlopp. Zachariassen S. H. B.) [AB Separator]. Швед. пат. 149609, 12.04.55

Жир вводят и пропускают через охлажденную воду в открытых контейнерах, при этом относительная скорость движения охлажд. воды и жира поддерживается столь малой, что в воде практически не возникает вращающих моментов. Л. Кондратьева

56517 П. Способ получения заменителей яиц для изготовления бисквитов, кексов и других мучных кондитерских изделий. Куметат (Method of producing egg substitutes for use in the production of sponges, cakes, and similar baked goods. Kumetat Karl) [Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization]. Пат. США 2739898, 27.03.56

Для произ-ва пенообразователя к сгущенному снятому молоку, содержащему 25% сухих в-в, добавляют при 20° (для связывания Ca) водн. р-р пиро-, мета- или полифосфата или цитрата щел. металла и нагревают до 60° в течение 0,5—1 часа, вычисляя длительность нагревания по ф-ле $R = 2^{(45-T)/10}$, где R — время в часах, T — т-ра. При той же т-ре добавляют до pH>7 р-р, содержащий $NaHCO_3$ и NaOH, или Na_3PO_4, или Na_2CO_3, или их смесь. Охладив до 20° в течение 0,5—1 часа, при перемешивании добавляют лимонную, соляную, фосфорную или молочную к-ту до pH 8,8. Пример: К 100 *г* снятого молока (25% сухих в-в) при 20° добавляют 0,9 *кг* Na-гексаметафосфата. Смесь нагревают до 60°, добавляют 0,5 *кг* Na_2CO_3 и 0,5 *кг* $NaHCO_3$, охлаждают до ~ 20° и добавляют водн. р-р, содержащий 0,475 *кг* лимонной к-ты. Готовый заменитель можно высушить методом распыления, получая порошок с pH 8,8, или употреблять в жидком виде. Заменитель применяют при изготовлении бисквита по следующей рецептуре: 100 *г* заменителя, 1 яйцо и по 283 *г* воды, желтого сахара и муки. Заменитель растворяют в воде, добавляют яичный белок, сбивают с сахаром, добавляют желток (при малой скорости сбивания), муку и пекут при 205° в течение 30 мин. Ф. Гайстер

56518 П. Аппарат и метод для трепания и сортировки табачного листа (Apparatus and method for ripping and sorting tobacco leaves) [American Machine Development Corp.]. Англ. пат. 722183, 19.01.55

Патентуется конструкция трепальной машины, в которой обрывки листовой мякоти подхватываются направленной вверх струей воздуха и поступают в приемник, жилки и черешки падают во второй приемник, а жилки с неотделенными частями листовой пластинки возвращаются для повторного трепанья. Г. Диккер

56519 П. Приготовление соуса, содержащего витамин B_2. Инагаки, Миясака (ビタミンB_2添加强化味噌醸造法．稲垣長典，宮坂作平) [宮坂醸造株式會社, Миясаки Дзёдзо Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6198, 1.09.55

Продукт для приготовления соуса брожением сушат до влажности 1—6%, понижают т-ру до 35—50° и вводят р-р витамина B_2. Массу смешивают с крахмалистым в-вом, тщательно перемешивают, добавляют вареные белковосодержащие в-ва, соль, воду, смешивают и оставляют бродить, после чего продукт готов к употреблению. Без добавления витамина B_2 протеолитич. активность продукта 15,6, диастатич. активность 48,9, с добавлением 3,90 *мг*% витамина B_2 соответственно 20,8 и 63,6. Пример: 719 *кг* дробленого риса сушат до влажности 2% воды, охлаждают до 40°. 52 *г* витамина B_2 (из расчета общего содержания его в продукте 0,0016%) растворяют в 50 *л* воды, добавляют в рис и смешивают. В полученную массу вводят 1050 *кг* вареных бобов, 521 *кг* соли, 90 *л* воды, перемешивают и затем массу сбраживают. Получают 3187 *кг* витаминизированного соуса, содержащего 0,00162% витамина B_2. В. Гужавин

56520 П. Быстрый способ приготовления японского соуса. Йогути (味噌速醸法．興口喜太郎), Японск. пат. 3040, 4.05.55

В массу, подготовленную обычным способом для произ-ва бобовой пасты, добавляют р-р соли и размешивают ее до полужидкого состояния, нагревают > 35° и осуществляют процесс основного брожения, затем отжимают сок и снова вливают его в заранее подготовленную массу. Процесс проводят 2—3 раза и при т-ре <35° проводят доbraживание. Пример: 1360 *кг* бобов варят, добавляют закваску, приготовленную из 544 *кг* риса и 750 *кг* соли. В эту массу вливают 360 *л* соевого отвара, а затем 1260 *л* р-ра соли, кон-ция которого соответствует конц-ии соли во всей массе, после чего получается полужидкая масса. Массу сбраживают при 45—50° в течение 10 дней, затем отжимают и полученные ~ 1260 *л* жидкости снова вливают в заранее заготовленную массу. Этот процесс осуществляют 2 раза и более, в результате чего получают ~3780 *л* жидкости, в которую добавляют 270 *л* бобового соуса, который предварительно подвергся 2-летнему брожению. Масса дображивает при 25—30° в течение 10 дней, после чего получают соевый соус. В. Гужавин

См. также: Обесцвечивание пищевых красителей при молочнокислом брожении 55551. Пищевые красители 55552. Покрытия для машин в мясной пром-сти 56014

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

56521. Проблемы современной кожевенной технологии. Гансер (Probleme der modernen Gerberei. Gansser A.), Ciba-Rundschau, 1956, № 127, 8—10 (нем.)

Краткий обзор развития кожевенного произ-ва и методов контроля. И. Э.

56522. Основные направления в изучении кожи. Джордж (Research in leather. Main lines of investigation. George Michael F. A.), Times Rev. Ind., 1956, **10**, № 115, 10—11 (англ.)

Краткий обзор. З. Л.

56523. Отчет на конгрессе 1956 г. Международного общества по улучшению качества кожевенного сырья. Шамбар, Таперну, Кастеллу, Мага (Rapport présenté au Congrès de 1956, de la Société internationale pour l'amélioration des cuirs et peaux bruts. Chambard P., Tapernoux A., Gastellu Ch., Magat A.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1956, **18**, № 10, 227—241 (франц.)

Отчет охватывает 3 возможные направления борьбы с личинками кожного овода на крупном рогатом скоте (работы 1955/56 г.): 1) обрызгивание скота в летний период инсектицидами, обладающими большой стойкостью в отношении атмосферных и других влияний, не дали удовлетворительных результатов; 2) обработка скота в зимний период путем втирания препаратов из инсектицидов, обладающих повышенной способностью проникать в кожу, оказалась эффективной при применении инсектицида марки Bayer L. 13/59 (фосфорный эфир) в сочетании с препаратом, хорошо проникающим под кожу; 3) обработка скота в весенний период для уничтожения уже развитых личинок третьей стадии. Применение инсектицида Bayer L. 13/59 в этой стадии дает также положительные результаты.

Установлено, что препарат малатион является менее эффективным, а фенотиазин и арамит неэффективны.
М. Люксембург

56524. **Дезинфекция кожевенного сырья при консервировании.** Непокойчицкая (Odkażanie skór z zakładów utylizacyjnych. Niepokojczcka E.), Przegl. skórzany, 1956, 11, № 4, Biul. inst. przem. skórzanégo, 5—8 (польск.)

Исследовано действие различных антисептич. средств (АСС), добавляемых в процессе консервирования кожевенного сырья в различных кол-вах, а также влияние их на состояние шкур. Исследованы следующие антисептики: *о*-фенилфенол, (I) сулема (II), II с муравьиной к-той (III), роданид калия (IV), IV с соляной к-той (V), IV с кислым сернокислым калием (VI) и *n*-дихлорбензол (VII). Влияние АСС исследовано на посевах бактерий *B. subtilis*, стрептококков и стафилококков на агаровых питательных средах, на шкурах, инокулированных этими бактериями, а также на шкуре коровы, павшей от септицемии. АСС прибавлялись к соли, употребляемой для консервирования. Установлено, что лучше всего тормозит рост бактерий II, действуя уже при конц-ии 0,05% без повреждения шкуры. III вызывает затвердение шкуры. I действует только при конц-ии 0,4%, ослабляя волос. IV, V и VI являются весьма эффективными АСС, вызывая, однако, затвердение шкуры и появление пятен. VII является слишком слабым АСС, однако прибавленный к поваренной соли, повышает ее консервирующие свойства.
J. Vaedtke

56525. **Влияние режима золения и обезжиривания на качество шеврета из жирных степных овчин.** Рафиков Ч. Ф., Легкая пром-сть, 1956, № 10, 31—33

Резко различающиеся свойства шкур овец различных пород требуют различных режимов обработки и расходов материалов. Золение степных овчин 2-й группы при пониженной конц-ии щелочей дало готовую продукцию более высокого качества, чем золение по единой методике. Кожи получаются полные, без признаков отмина или отдушистости, с улучшенными физ.-мех. показателями. Изучалось влияние различных способов обезжиривания степных овчин 2-й группы на качество готовой кожи. Вследствие высокого содержания жира в них (до 45%) степные овчины нужно обезжиривать 2-кратно — в голье по единой методике и после строгания (перед нейтр-цией) обезжиривающей смесью, состоящей из 0,5% ОП-10 и 15% керосина. Второе обезжиривание кож продолжается 2 часа, затем кожи промывают 30—40 мин. на проточной воде при 35°. Однократное обезжиривание по методу ЦНИКП'а не дало хороших результатов. Однократное обезжиривание степных овчин 2-й группы по методу, разработанному С. А. Курайтисом (т. е. совмещенное с дублением), дало хорошие результаты.
З. Лебедева

56526. **Исследование условий обезволашивания. Влияние температуры.** Лассерр (Etude des conditions de pelanage. Influence de la température. Lasserre R.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1956, 18, № 5, 99—106, № 6, 111—137 (франц.)

Изучалось влияние т-ры зольников разного состава на скорость обезволашивания крупных шкур и на качество голья и шерсти. С повышением т-ры чистоизвесткового зольника (15 *г/л* CaO) растворимость извести и щелочность р-ра снижаются. Продолжительность золения до обезволашивания уменьшается с 10 дней при 8° до 3 дней 7 час. при 30°. При повышенной т-ре голье становится белым, но теряет стойкость и эластичность, а при 37° становится плоским. Потеря коллагена резко повышается с 6,63% при 30° до 37,91% при 37°. С прибавлением в зольник Na_2S pH повышается, а конц-ия CaO снижается. Обезволашивание ускоряется как с повышением т-ры, так и с повышением конц-ии Na_2S. Цвет и стойкость голья меняются так же, как в чистоизвестковом зольнике. Прибавление в известковый зольник NaHS, не меняя pH р-ра, повышает растворимость извести. Голье в сульфгидратном зольнике набухает меньше, чем в присутствии Na_2S. С повышением т-ры потеря коллагена увеличивается, но при более высоких конц-иях сульфгидрата в меньшей степени, чем при низких. Для всех составов зольников оптимальная т-ра 24—25°.
М. Люксембург

56527. **Современный метод хромового дубления.** Шаммон (Exposé d'une méthode moderne de tannage au chrome. Schammon), Rev. techn. inds cuir, 1956, 48, № 10, 205—206, 208; № 12, 261—262 (франц.)

Описаны процессы произ-ва хромовой кожи (подготовительные процессы, дубление, отделка).
И. Э.

56528. **Замечания по поводу координации кислотных групп с хромом.** Шатлуэрт (Note on co-ordination of acid groups to chromium. Shuttleworth S. G.), J. Soc. Leather Trades'Chem., 1954, 38, № 7, 232 (англ.)

Несколько замечаний к работе Кюнцеля с сотрудниками о координации кислотных групп с хромом.
Э. Тукачинская

56529. **Соотношение между степенью обводнения голья и связыванием таннидов при дублении.** Купер, Ньютон (Some relationships between water uptake of pelt and tannin fixation. Cooper G., Newton R. B.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, 40, № 9, 278—287 (англ.)

Изучалось влияние различных систем соль — к-та на степень обводнения шкуры и голья, а также зависимость между степенью обводнения и связыванием таннидов. Образцы сухой шкуры отмачивали в чистой воде и в р-рах с различным содержанием соли и к-ты, а затем дубили мимозовым экстрактом в одинаковых условиях. Определяли степень обводнения и число продуба. Установлено, что число продуба пропорционально степени обводнения голья перед дублением. Системы с Cl′ дают бóльшую степень обводнения, чем эквивалентные кол-ва SO_4''. Для многоосновных к-т важна эффективная валентность, являющаяся функцией соответствующих констант диссоциации. Фосфорная к-та по отношению к коллагену ведет себя как одноосновная к-та. Валентность катионов не влияет на степень обводнения. Слабые к-ты, напр. уксусная и другие органич. к-ты, дают бóльшее обводнение и меньшее число продуба, чем сильные неорганич. к-ты.
З. Лебедева

56530. **Додубливание хромированного голья растительными таннидами.** Роббиати (Speech delivered at symposium. A few considerations on retanned chrome leather. Robbiati G.), Tanner, 1956, 11, № 2, 25—26 (англ.)

Указаны следующие преимущества хромовой кожи, додубленной растительными таннидами, по сравнению с хромовой кожей: бóльшая полнота, особенно в полах, уменьшение тягучести, увеличение мягкости, лучшее поглощение жировых эмульсий, отсутствие жировых пятен на лицевой поверхности, более равномерное поглощение пигментов, лучшая нарезка мереи. В качестве лучшего додубливающего средства рекомендуется «Dulcochrome» (I), представляющий собой смесь растительных дубильных экстрактов, специально обработанных. Приведена методика додубливания I. Подчеркивается необходимость нейтр-ции хромированного голья до pH 5,0—5,5. Додубливание проводят перед или после крашения или совместно с жированием; можно также половину I давать после крашения, а вторую половину после жирования. Время

додубливания 60—90 мин., т-ра обычная, дозировка I 2—5% от веса строганного голья. З. Лебедева

56531. **Замена ОП-10 некалем при обезжиривании кож.** **Ковтунович С. Д., Рабинович Д. Н.**, Легкая пром-сть, 1956, № 10, 51

Проведены опыты по обезжириванию свиного продубленного голья некалем. Готовые кожи имели хорошие пластич. свойства и ровную окраску. Хим. и физ.-мех. показатели этих кож соответствовали нормам ГОСТ. Методика обезжиривания следующая: после строгания кожи обезжиривают в дубильном барабане БХА. Расход некаля 1,5—2% от веса кож, жидкостной коэф. 0,4—0,5, т-ра 33—35°; продолжительность — 1 час при непрерывном вращении. Некаль растворяют в небольшом кол-ве воды с т-рой 35° и заливают в барабан через полую ось. Промывают кожи три раза одинаковым кол-вом чистой теплой воды (45—50°) при жидкостном коэф. 2,5—3. Остальные процессы проводят обычным способом. Р. Колчина

56532. **Крашение перчаточной кожи.** **Врбацкий, Врбацкая** (Příspěvek ke studiu barvení rukavičkařských usní. Vrbacký R., Vrbacká. V.), Kožařství, 1956, 6, № 9-10, 180—183 (чешск.)

Методами хроматографии и электрофореза исследованы особенности и состав красителей (К), влияние pH на получаемый оттенок, а также степень сродства К к коже. Колориметрированием р-ров К при разных pH можно количественно выразить переходы окрасок. Изменение цвета К и их составных частей можно также проследить при хроматографировании. Методы хроматографии на бумаге удобны при определении состава отдельных К, для чего нужно проводить исследование при разных pH с применением подходящих р-рителей; пригоден также метод электрофореза в водн. и неводн. среде. Хроматография на бумаге и электрофорез не дают точного представления о сродстве К к коже, для определения которого разработана и применена методика радиальной хроматографии на коже, позволяющая изучать поведение отдельных составных частей К в отношении кожи и влияние вспомогательных средств при ее крашении. М. Люксембург

56533. **Анализ дисперсий полимеров, применяемых в кожевенной промышленности.** **Бруггер, Сечи** (Műanyag-diszperziók bőripari értékelése. Brugger Frigyes, Szécsi Marianne), Bőr-és cipőtechn., 1956, 6, № 4, 90—93 (венг.)

Описаны методы определения сухих в-в, буферного действия, совместимости с казеином, предела прочности при растяжении на 100 и 600% и удлинения при разрыве пленки из высушенной эмульсии (чистой и с добавлением 10% казеина), морозостойкости и устойчивости под действием р-рителей. Г. Юдкович

56534. **Новое в области покрывного крашения. Часть II.** **Эйтель** (Neuere Entwicklungen auf dem Deckfarbengebiet. Teil II. Eitel K.), Leder, 1956, 7, № 5, 126—133 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор методов покрывного крашения кож за последние пять лет. Библ. 16 назв. И. Э.

56535. **Автоматизация режима сушки кож.** **Смирнов С. М.**, Легкая пром-сть, 1957, № 1, 20—23

На т-ру и относительную влажность воздуха сушильной камеры можно эффективно воздействовать, регулируя подачу тепла. Изменение производительности вытяжки мало влияет на относительную влажность воздуха. Разработана схема автоматич. управления процессом сушки с использованием датчика влажности для корректирования температурного режима и длительности сушки. Р. Колчина

56536. **Изменение скорости испарения воды в процессе сушки кожи.** **Влиммерен** (Die zeitliche Änderung der Wasserabgabegeschwindigkeit im Laufe der Ledertrockung. Vlimmeren P. J. van), Leder, 1956, 7, № 10, 248—249, Diskuss., 249—251 (нем.)

Изучалось влияние условий сушки на скорость испарения влаги и на качество кожи. Кривая, показывающая изменение скорости сушки в зависимости от содержания влаги в коже, имеет два перелома. С уменьшением содержания влаги в коже скорость испарения резко падает, стремясь к нулю. Во 2-м и 3-ем периоде сушки структура кожи, способ дубления и жирования оказывают влияние и для разных видов кожи эти отрезки кривых различны. В 1-й период сушки высокая т-ра сушилки не отражается отрицательно на качестве кожи. Во 2-ом и 3-ем периоде т-ра сушки оказывает влияние на качество кожи. З. Лебедева

56537. **Применение анализов с гольевым порошком для определения баланса таннидов в растительном дублении.** **Влиммерен** (The use of hide-powder analyses for evaluating the tannin balance in vegetable tanning. Vlimmeren P. J. van), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, 40, № 8, 265—272 (англ.)

Указано, что небольшой процент (2—3%) потерь таннидов (Т) является кажущимся вследствие того, что коэф. 5,62 для расчета гольевого в-ва в выдубленной коже слишком велик. Это объясняется вытеснением части гидратационной воды коллагена при дублении растительными Т. Кол-во вытесненной Т гидратационной воды зависит от интенсивности дубления. Предложено принять коэфф. пересчета 5,48. Для определения баланса Т можно применять кусочки голья или гольевой порошок. Обездубливание можно проводить методом взбалтывания и фильтрационным методом. Для анализа отработанных р-ров с высоким содержанием нетаннидов необходимо строгое соблюдение предписанных методом конц-ий Т. З. Лебедева

56538. **Некоторые свойства кожи как материала, пригодного для обработки.** **Грасман** (Quelques propriétés fondamentales du cuir comme matière ouvrable. Grasmann W.), Rev. techn. inds cuir, 1956, 48, № 1, 4—6, 8—10, 12—17 (франц.)

Строение кожного покрова в виде 3-мерной решетки из неравномерно переплетенных волокон обусловливает его пористость. При придании волокну гидрофобности (дубление, жировка) кожа в отличие от других пористых материалов сочетает воздухо- и паропроницаемость с известной степенью непромокаемости. Это связано с большим влиянием сил поверхностного натяжения в таком пористом материале как кожа. Очень важной особенностью кожи является ее способность фиксировать большие кол-ва влаги, не давая ощущения сырости. Кожа отличается также своим удлинением при растяжении. Мягкая кожа легко поддается небольшим усилиям при обработке и носке, легко формируется, вместе с тем хорошо сопротивляется большим усилиям. Изучение деформаций при многократном растяжении и изгибе показали, что деформации кожи имеют в основном эластич. характер. Синтетич. материалы дают при многократном растяжении пластич. деформацию, приводящую к полной деструкции. Способность к удлинению и гибкость кожи обусловливается ее структурой, а также хим. составом. Поэтому поведение кожи при ее испытаниях зависит от температурных условий в несравнимо меньшей степени, чем поведение искусств. кожи. М. Люксембург

56539. **Исследование старения кож. III.** **Дрезнер** (Badania nad starzeniem skór gotowych. Część III. Drezner J.), Przegl. skorzany, 1956, 11, № 2, Biul. Inst. Przemysłu Skorzanego, 1—4 (польск.)

Сопоставлены результаты старения кож в условиях 18-месячного хранения на складе, такого же хранения на воздухе и искусств. старения на федометре. При хранении на складе наблюдается небольшое изменение хим. состава и снижение прочности на разрыв (до 8%).

При хранении на воздухе прочность падает на 11% для юфти, на 20% для подошвенных и хромовых кож и на 36% для кож хром-алюминиевого дубления. Падает содержание несвязанного жира, вымываемых в-в, повышается содержание связанных таннидов в кожах растительного дубления и вымываемого азота в кожах хромового, хром-алюминиевого дубления и др. Ускорение старения на федометре выражается в падении прочности и в изменении хим. состава, аналогичном хранению на воздухе. Наблюдается корреляция между результатами 100—200-час. старения на федометре и 6—12-месячного хранения на воздухе. Жированные кожи (юфть) более устойчивы к старению. Часть II см. РЖХим, 1956, 53158. М. Люксембург

56540. Кожевенная промышленность Индии. Фальсификация в выдубленных кожах. Н а р а я н а н (South Indian tanning industry. Adulteration in tanned hides and skins. N a r a y a n a n A. B.), Tanner, 1956, **11**, № 2. 23—24 (англ.)

Указано, что в настоящее время кожи утяжеляют наполнителями (глюкозой, сернокислым магнием, мукой и пр.), которые вследствие гигроскопичности могут увеличивать содержание влаги в коже свыше 16%. Кол-во наполнителей не должно превышать 5%. Рекомендуется ограничить применение растительных масел в произ-ве хромовых кож, так как это затрудняет их дальнейшую окраску. З. Лебедева

56541. Стехиометрия и формулы основности солей трехвалентного хрома. Г о л о в а с т и к о в И. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 553—557

На примере ф-л основности дубящих основных солей трехвалентного хрома показано применение упрощенных, целенаправленных стехиометрич. ур-ний. Общие ф-лы имеют следующий вид: $Cr(OH)_{3\cdot\frac{B}{100}}\cdot(SO_4)_{1,5(100-B)/100}$; $Cr_2(OH)_{6\cdot\frac{B}{100}}\cdot(SO_4)_{3\cdot(100-B)/100}$, где B — числа основности. Для практич. целей удобнее пользоваться упрощенными формулами основности:

$$Cr\ .\ .\ .\ .\ .\ (SO_4)_{1,5(100-B)/100}$$

$$Cr_2\ .\ .\ .\ .\ .\ (SO_4)_{3(100-B)/100}.$$

Разобраны четыре примера применения упрощенного стехиометрич. подсчета. С. Бреслер

56542. Применение полиамидов для количественного определения таннидов и их заменителей. Ф р е н к е л ь П. Я., М и х а й л о в А. Н., Легкая пром-сть, 1956, № 12, 40—42

Разработан метод получения нового полиамидного сорбента для таннидов и их заменителей путем переосаждения и частичного гидролиза полиамидной смолы капрон (полупродукта при произ-ве капронового шелка). Полиамидный сорбент получается в виде тонкодисперсного белого порошка, нерастворимого в воде и р-рах дубителей. Анализы дубителей, проведенные по разработанной методике, дали достаточно устойчивые, совпадающие результаты, очень близкие к полученным при анализах с применением гольевого порошка. Новый метод технически удобен и значительно ускоряет определения. Р. Колчина

56543. Обследование коллоидно-химических и кожевенно-технологических свойств дубового порошкообразного экстракта. С о п р и к о А. Е., Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1956, сб. 8, 49—61

Исследовались образцы дубового жидкого и полученного из него порошкообразного экстрактов. Порошкообразный экстракт получали из жидкого на установке, работающей по принципу распыления под давлением (при помощи форсунок). В порошкообразном экстракте кол-во нерастворимых не увеличивается, влажность уменьшается в 7 раз, коллоидно-хим. и кожевенно-технологич. свойства не изменяются по сравнению с жидким экстрактом, из которого получен порошкообразный. Наиболее рациональным способом применения порошкообразного экстракта является разваривание его на отходных соках первой фазы или на воде в полуторном кол-ве при 80° в течение 1—2 час. Сульфитирование и длительное разваривание порошкообразного экстракта снижает его доброкачественность, разрушая танниды, и оказывает незначительное влияние на степень дисперсности. Более высокие затраты по сравнению с произ-вом твердого экстракта окупаются высоким качеством порошка, удобством применения его на кожевенных з-дах и при транспортировании. Р. Колчина

56544. Фенолы и фенолокислоты песчаной чукры (*Rheum tataricum* L. Fil). **Ч у м б а л о в Т. К., Т а р а с к и н а К. В.,** Уч. зап. Казахск. ун-та, 1956, **22**, 95—98

В корнях песчаной чукры найдены танниды, красители, углеводы и другие в-ва. Изучены фенолы и фенолокислоты песчаной чукры. Фенолы и фенолокислоты были получены обработкой корней песчаной чукры бензолом, бензином и 4-хлористым углеродом. Разделение и очистка фенолов и фенолокислот достигались хроматографированием бензольного р-ра на карбонате магния с последующей кристаллизацией. В песчаной чукре найдены триоксипропилбензол, ранее не описанный в литературе, и галловая к-та. Р. Колчина

56545. Получение синтетических дубителей при совместной конденсации фенола, сульфита натрия и формальдегида. К ю н ц е л ь, П л а п п е р (Die Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Zusammenkondensation von Phenol, Natriumsulfit und Formaldehyd. K ü n t z e l A., P l a p p e r J.), Leder, 1956, **7**, № 3, 60—64 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При исследовании условий совместной конденсации фенола, Na_2SO_3 и CH_2O (получение метилсульфированных новолаков) установлено, что при молярном соотношении компонентов 1 : 0,4 : 0,7 и 1 : 0,3 : 0,7—0,8 получаются синтетич. дубители с оптимальным дубящим действием. Проведение процесса конденсации с указанными соотношениями компонентов при доступе воздуха приводит к получению красных р-ров синтана и красной окраске готовой кожи. При доступе воздуха белая кожа может быть получена только при молярных соотношениях компонентов 1 : 1 : 1. При проведении процесса без доступа воздуха в токе азота при всех соотношениях компонентов получаются почти бесцветные р-ры дубителя и белая кожа. Окисление приводит к улучшению растворимости. Опыты проведения указанной конденсации в автоклаве (140—150°, продолжительность 7—8 час.) не дали положительных результатов. П. Френкель

56546. Новые дубильные материалы, получаемые из технического лигнина. К и н (Nowe srodki garbujace otrzymane z lignin technicznych. K i n Z y g m u n t), Przegl. papiern., 1956, **12**, № 9, 276 (польск.)

При произ-ве ванилина из лигносульфоновых к-т получаются значительные кол-ва лигнина. Приведена характеристика очищ. от минер. солей лигнина, а также данные о свойствах дубителей, полученных из этого лигнина, которые по качеству не уступают растительным таннидам. М. Люксембург

56547. Краткая история производства казеина в Индии. В а р и а в а, М е д о р а (Brief history of casein making in India. V a r i a v a R. H., M e d o r a P. S.), Indian Dairyman, 1956, **8**, № 5, 132—134 (англ.)

56548. О некоторых недостатках казеина. С т р м и с к а (Závady kaseinů. S t r m i s k a J o s e f),

Prûmysl portavin, 1955, 6, № 10, 503—505 (чешск.)

К недостаткам казеина относятся высокое содержание жира, высокая влажность и содержание золы. Технич. казеин должен содержать наименьшее кол-во жира (для казеина первого сорта не выше 0,60%). Т-ра при сепарировании молока для получения казеина должна быть 50—58°. Большое внимание нужно уделять определению содержания жира в сепарированном молоке. Высокая влажность казеина может быть обусловлена хранением в сыром складе. Содержание золы в казеине должно быть не очень высоким, но и не очень низким. Высокое содержание золы получается вследствие того, что молоко для произ-ва казеина было пастеризовано. Низкое содержание золы может быть обусловлено применением молока высокой кислотности.

Б. Адамец

56549. Особенности производства облегченной пласткожи М (на мягчителях). Фирсова К. А., Колосова Г. И., Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т заменителей кожи, 1956, сб. 8, 130—132

Попытки снижения уд. веса пласткожи М за счет повышения ее пористости применением обычных порообразователей не дали положительных результатов. Причина неудачи объясняется наличием в составе пласткожи кожевенного волокна. Снижение уд. веса пласткожи М с 1,18 до 1,10 достигается применением СКС-30А БС и изменением режима прессования пластин

И. Этингоф

56550. Влияние поверхностных покрытий на потерю пластификаторов в искусственных кожах на основе поливинилхлорида. Фрей (Der Effekt von Schlußstrichen auf die Weichmacherwanderung bei PVC-Kunstleder. Frey H. E.), Kunststoffe, 1956, 46, № 2, 81—86 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучалось влияние характера и состава покрывных пленок на искусств. коже из поливинилхлорида на их способность предупреждать потери пластификатора. Были испытаны поверхностные покрытия из двух видов поливинилхлоридов, полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата, полиэфиризоцианата, найлона, смеси из виниловых смол с метакрилатами. На взвешенный образец искусств. кожи наносили р-р испытуемого состава и сушили до постоянного веса. Подготовленные образцы подвергали испытанию на десорбцию пластификаторов. В спец. приборе на образец напрессовывали лепешку из порошка кремневой к-ты, выдерживали в течение заданного времени при определенной т-ре в сушильном шкафу, очищали от кремневой к-ты, сушили в вакуум-эксикаторе (с $CaCl_2$) 1 час и взвешивали. Обработку можно повторять со свежими порциями кремневой к-ты. Испытания показали, что практически защитными свойствами обладают только покрытия из полиметилметакрилата и найлона.

И. Этингоф

56551 П. Метод обработки шкур (Processing hides and skins) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 730667, 25.05.55

При отмоке шкур рекомендуется применять следующие соединения или их смеси, смягчающие воду и улучшающие качество шкур: диэтанолглицин, этилен-, пропилен-, триэтилендиаминотетрауксусную к-ту, 1,2-диаминоциклогексантетрауксусную к-ту, моно-(оксиэтил)- и монобензилэтилендиаминотриуксусную к-ту или соли этих к-т и щел. металлов или аминов. Эти соединения добавляют в кол-ве, на 0,1—0,3% (от веса шкур) превышающем кол-во, необходимое для полного умягчения воды. Пример. 5,4 *кг* смеси равных частей натриевых солей диэтанолглицина и этилендиаминотетрауксусной к-ты добавляют в чан с 5788 *кг* воды с жесткостью <34,8‰ и 1925 *кг* шкур при ~18°. Начальный pH 9, через 18 час. он снижается до 8.

И. Этингоф

56552 П. Способ выделки одежной кожи, стойкой к бензину и моторным смазочным маслам. Лясек, Крассовский (Spocób wyprawy skór odzieżowych odpornych na działanie benzyny i smarów motorowych. Lasek Wiktor, Krassowski Bolesław) [Instytut Przemyslu Skórzanego]. Польск. пат. 37838, 20.07.55

Одежные кожи, выделанные обычным способом, жируют в ванне, содержащей нерастворимые в бензине масла, затем импрегнируют с лицевой поверхности эмульсиями мягких, обладающих адгезией к коже синтетич. смол, нерастворимых в бензине. Кожи отделывают нитроцеллюлозными покрывными красками. Пример: одежную кожу после обычных подготовительных операций, дубления и крашения жируют 60 мин. при 50—55° в ванне, содержащей (в % от строганого веса): воды 300—400, касторового масла 1,4, ализаринового масла 2,8, петепона G 0,4, аммиачной воды 0,1. После жирования кожи укладывают на ночь на козлы. На следующий день повторяют ту же обработку и укладывают на 16—24 часа, отжимают и разводят, сушат при 30°, укладывают на 6 дней, отволаживают в опилках, тянут, утюжат по лицу, набивают на рамы и сушат при 25°. После обрезки краев и шлифовки по мездре втирают тщательно плюшевой щеткой в лицевую поверхность кожи водн. эмульсию синтетич. смолы состава: 250 *мл* полиакриловой или полиметакриловой смолы с содержанием ~30% полимера (для этой цели пригодны эмульсии типа плекстола Bv или корниалгрунда А), 50 *мл* аммиачной воды, 50 *мл* молока, 650 *мл* воды. После сушки при 20—25° повторяют эту операцию. Импрегнированные кожи после сушки дважды обрызгивают (с промежуточной сушкой при 30°) покрывной краской состава (в *кг*): черная эмаль 9,3, темно-синяя эмаль 0,7, бесцветный лак 10,0, р-ритель 20,0. Затем кожи прессуют при 100 *ат* и 70—80°.

М. Люксембург

56553 П. Метод сушки лаковых покрытий на коже. Демме (Process of hardening varnish coatings on leather. Demme Ernst), Пат. США 2741566, 10.04.56

Для окончательной сушки лаковых покрытий до полного отсутствия липкости поверхность кожи с лаковым покрытием подвергают действию паров изоцианатов, напр. гексаметилендиизоцианата, 1-метил-2,4-фенилдиизоцианата, 1-метил-2,6-фенилендиизоцианата и их смесей. При такой обработке твердеет только верхний слой покрытия, нижние слои остаются мягкими и гибкими, а лаковое покрытие не образует трещин и не ломается на изгибах. Можно предварительно применять обрабтку УФ-лучами, не доводя ее до конца, а затем обрабатывать парами изоцианата. Пример: подготовленные обычным образом 10 натуральных кож и 10 образцов искусств. кож покрывают вареным льняным маслом, разб. скипидаром. Кожи натягивают на рамы и сушат в сушилках при 50—55° в течение ~12 час. Поверхность лака по выходе кож из сушки остается липкой, затем рамы с кожами помещают в герметич. камеру (объемом 10 $м^3$). Под рамами на расстоянии 50 *см* помещают чашу, стоящую на обогреваемой плите. В камеру по стеклянной трубке подают жидкий изоцианат, капающий на подогреваемую чашу. Пар перемешивается вентилятором. Процесс заканчивается в течение 3 час., причем расходуется 100 *г* изоцианата.

И. Этингоф

56554 П. Жидкая паста для обуви. Кузьма (Ciekła pasta do obuwia. Kuźma Ludwik). Польск. пат. 36669, 20.08.55

Паста содержит на 1000 вес. ч. бензина: скипидара 200 ч., растительного масла 150 ч., бесцветного лака

100 ч., пчелиного воска 50 ч., смолы (или искусств. воска) 100 ч., Паста отличается блеском и прочностью (чистка требуется не чаще 1 раза в неделю).
М. Люксембург

56555 П. Способ получения сывороточного альбумина (Process for the recovery of serum albumin) [Armour Co.]. Англ. пат. 739024, 26.10.55

Для получения сывороточного альбумина (I) из кровяной сыворотки, бычьей крови или плазмы, свиной плазмы или лиофилизированной овечьей плазмы водн. р-р сыворотки, содержащий не более 12% твердых в-в, подкисляют (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, кислые сульфаты или фосфаты, $(COOH)_2$, CH_3COOH) до pH 4,9—5,5, добавляют растворимую соль каприловой к-ты (до конц-ии аниона 0,0075—0,02 *M*) и нагревают при 45—75°; при этом осаждаются денатурированный глобулин и другие белки неальбуминного характера. Для получения I р-р упаривают досуха (иногда после диализа) или обрабатывают смешивающимся с водой органич. р-рителем. Обработанный р-р сыворотки может содержать небольшое кол-во низшего спирта (как это имеет место при обработке крови 4%-ным спиртом для удаления фибриногена).
А. Травин

См. также: Химия растительных таннинов 54547

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

56556 П. Способ приготовления массы для производства карандашных графитов. Добжанский (Sposób przygotowywania masy do produkcji grafitów ołowkowych. Dobrzański Władysław) [Krakowskie Zakłady Materiałów Biurowych. Przedsiębiorstwo Państwowe Wyodrębnione]. Польск. пат. 36687, 10.06.55

Массу приготавливают из смеси глины и графита, причем глина берется из отстоя в воде по расчету, после определения % содержания ее в отстое. Способ дает экономию затрат и времени.
С. Яворовская

56557 П. Получение плотных формованных деталей из графита (Herstellen dichter Formkörper aus Graphit) [A.-G. Kühnle, Kopp & Kausch]. Пат. ФРГ 936855, 22.12.55

Способ получения плотных формованных деталей из графита по пат. ФРГ 919271 отличается тем, что вместо соединений, выделяющих графит, применяют для импрегнирования в-ва, выделяющие углерод, который в порах тела при термич. обработке превращается в графит. Обработка деталей, состоящих из углерода, соединением, выделяющим углерод, и превращение в графит всего углерода проводят за один рабочий процесс. В качестве в-ва, содержащего углерод, применяют C_2H_2-газ, которым наполняется печь с формованными деталями.
В. Кельцев

56558 П. Способ получения тонкоизмельченных продуктов из неорганического пористого пластического материала. Эриксон (Process of preparing finely divided products from inorganic relatively porous plastic material. Erickson Henry) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2719010, 27.09.55

Материал обрабатывают водн. р-ром, содержащим небольшое кол-во поверхностноактивного агента, состоящего из гидрофобных и гидрофильных частиц. Далее воду удаляют, материал высушивают при повышенной т-ре и измельчают.
Н. Ширяева

56559 П. Новый способ нанесения серебряного покрытия на стекло при производстве зеркал. Хата (鏡西鍍銀法の改良 . 八田信明), Японск. пат. 627, 3.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 18, 13395 (англ.)]

Р-р Ag, полученный обработкой р-ра $AgNO_3$, NaOH и NH_4OH, восстанавливают добавлением глюкозы и формалина для осаждения Ag на стекле.
Г. Рабинович

56560. П. Метод покрытия слюдяной основы гидроокисью магния. Лоренс (Method of coating a mica base with magnesium hydroxide. Lawrence Walter Frederick, Jr) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2715586, 16.08.55

Для уменьшения поверхностных утечек слюдяного изолятора (СИ) его покрывают $Mg(OH)_2$ (I), для этого водн. суспензию I разбрызгивают на СИ, полученное покрытие (П) прокаливают при т-ре $>325°$, пока все или часть П перейдет в MgO, далее смачивают П водой, чтобы перевести его целиком или частично в I, наконец, сушат П при т-ре $<325°$; при этом П становится устойчивым к отделению от СИ как при сухой обработке, так и при обработке в воде.
В. Шацкий

56561 П. Изолированные электрические проводники (Insulated electric conductors) [General Electric Co.]. Англ. пат. 721138, 29.12.54

На медной поверхности получают слой окиси меди окислением Cu в щел. р-ре, содержащем активный окисляющий реагент (хлорит Na или K). Медную поверхность вначале очищают, а потом погружают на 30 мин. в нагретый до 97—99° р-р, содержащий ~25 *г* реагента на 100 *см*³ H_2O.
Н. Ширяева

56562 П. Электропроводящее изделие и его изготовление. Литл, Джанг (Electroconductive article and production thereof. Lytle William O., Junge Albert E.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2740731, 3.04.56

Прозрачное электропроводящее покрытие (П), представляющее собой F-содержащую пленку (ФП) окиси In, наносят на теплостойкие изделия, напр. известково-натриевое стекло (С); для этого С нагревают до т-ры $>205°$ (425—645°) (но не выше т-ры плавления С) и его поверхность опрыскивают конц. (напр., 30—70%) р-ром (суспензией) In-соли ($InCl_3$), содержащей ионы F(HF, NH_4FHF, NH_4F). Опрыскивание ведут в течение 10—20 сек. Мол. соотношение F : In = 0,005 : 0,2. Кол-во F в готовой ФП колеблется от следов до 0,1—0,2%. Добавление к р-ру водорастворимых спиртов и альдегидов в кол-ве $>0,01$—0,1 моль на моль соединения In увеличивает электропроводность ФП. Полученные описанным способом П обладают уд. электропроводностью 0,0001—0,001 *ом·см*, (0,0005—0,0009 *ом·см*) при толщине ФП 25—600 *mμ*. ФП могут быть получены большей толщины и нанесены на любой вид С, фарфора или другого теплостойкого изделия.
Л. Херсонская

56563 П. Катод. Винтер (Vorratskathode. Winter Ernö) [Egyesült Izzólámpa és Villamossági Részvénytársaság]. Австр. пат. 182459, 11.06.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10772 (англ.)]

Катод, содержащий активные в-ва (щел. и щел.-зем. металлы), представляет собой закрытую полую камеру (К). Из внутренней полости к поверхности катода активные в-ва поступают через пористые стенки К. Вся катодная К или рабочая поверхность катода выполнена из металла или сплава (металлы Pt-группы, Pt-Ir или Rt-Ni-сплавы; W, покрытый Pt), образующего сплавы с этими активными в-вами.
Л. Херсонская

56564 П. Способ изготовления покрытий, дающих вторичную электронную эмиссию. Зоммер (Secondary electron emitting coatings and method for producing same. Sommer Alfred Hermann) [Electric & Musical Industries Ltd]. Пат. США 2739084, 20.03.56

Фоточувствительный электрод состоит из стеклянной пластины и эмиссионного материала, содержащего

Bi, Au, O и щел. металл. Покрытие наносят испарением в вакууме на стеклянную пластину сплава из 2 ч. Bi и 1 ч. Au; затем покрытие подвергается действию O_2 (воздух), после чего наносят щел. металл (Cs) до получения максим. фотоэлектрич. чувствительности. Электроды могут применяться в фотоэлементах или приемных трубках телевизоров. Л. Михайловский

56565 П. **Вещество, улучшающее почву. Тромсдорф, Абель, Фёлькер** (Bodenverbesserungsmittel. Trommsdorff Ernst, Abel Gerhard, Völker Theodor) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946987, 9.08.56

В-во, улучшающее почву, состоит из смешанных полимеризатов акриловой и метакриловой к-т с другими полимеризующимися соединениями (метилметакрилатом) и отличается от описанного в пат. ФРГ 941672 тем, что применяют смешанный полимер (СП) мол. в. $>$ $>$300 000 (500 000—1 000 000). Агломерирующее действие в этом случае в 5 раз больше, чем при СП мол. в. 100 000. М. Александрова

56566 П. **Силовые элементы для термочувствительных устройств** (Power elements for thermoresponsive devices) [General Motors Corp.]. Англ. пат. 738468, 12.10.55

Расширяющееся в-во для термочувствительных устройств состоит из смеси 12,5—66% микрокристаллич. воска, 1÷13,5% пластификатора (трикрезилфосфат, минер. масло, дибутилфталат или дибутилсебацинат), растворяющего воск, и 33÷74% тонкого порошка теплопроводящего материала (Cu или Al). Применяемый воск расширяется в пределах нескольких градусов (71÷82°) около его т-ры плавления. В. Матвеев

56567 П. **Порошкообразное средство для чистки металлов, стекол и других предметов. Ентыс** (Środek sproszkowany do czyszczenia metali, szyb i innych przedmiotów. Jentys Mikołaj), Польск. пат. 36631, 30.05.55

Предложен порошок (П) для чистки металлов, стекол и др. предметов, в состав которого входит устойчивая NH_4-соль и щелочь. Хорошие результаты дало применение П, составленного из 100 вес. ч. мела, 20 вес. ч. нейтр. порошка, 16 вес. ч. Na_2CO_3 или K_2CO_3 и 8 вес. ч. NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$. В качестве нейтр. добавки можно употреблять наждак, пемзу, фарфор и т. п. в-ва. С. Яворовская

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

56568. **Коррозия. Джеррард** (Corrosion. Gerrard W. F.), J. Junior Instn Engrs, 1956, 67, № 3, 73—84 (англ.)

56569. **Европейский конгресс по коррозии.**— (Le Congrès européen de la corrosion.—), Galvano, 1957, 26, № 241, 27—34 (франц.)

Сообщение о европейском конгрессе по коррозии, состоявшемся в Париже 18—24 ноября 1956 г. М. Мельникова

56570. **К вопросу о зависимости между стационарным электродным потенциалом и скоростью коррозии (III). Симодайра** (自然電極電位と腐蝕度. III. 下平三郎), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, 20, № 2, 93—96 (япон.; рез. англ.)

Исследование методом хим. кинетики скорости растворения Fe в р-рах к-т показало, что при значениях pH $>$ 4 катодом местных элементов является кислородный электрод, при pH $<$ 4 — водородный электрод. Стойкость против коррозии K связана со стандартным электродным потенциалом и постоянной скоростью процесса, происходящего на водородном электроде K_1 ур-нием:

$$K_1 \equiv n/(n+\alpha)\lg(K_1/n) - 0{,}434\,\alpha nF/[(n+\alpha)RT]\,E_M^0,$$

где n — валентность ионов рассматриваемого металла; $1 > \alpha > 0$, T — абс. т-ра. По-видимому, существует связь между K и рабочей функцией металла. Скорость коррозии в случае смешанного контроля (диффузионный контроль на аноде и активация водородных ионов на катоде) может быть выражена следующими общими ур-ниями: $\lg V = n/(n+\alpha\beta)\lg(K_1C/n) - 0{,}434\,\alpha nF/[(n+\alpha\beta)RT]\,E_M^0 - \alpha n/(n+\alpha\beta)\,\mathrm{pH} - 3\,\alpha\beta/(n+\alpha\beta) - \alpha\beta/(n+\alpha\beta)\lg(D_M/\delta_m)$ и $\lg V = {}^1/_2\{-3 - 0{,}434\,nF/(\beta RT) \times E_M^0 + \lg(K_1C/n) - \alpha\mathrm{pH} + \lg(D_M/\delta_m) - [0{,}434(\alpha\beta - n)/\beta RT]\,E\}$, где β — константа пленки на аноде ($\beta \geqslant 1$); C — конц-ия молекул воды, адсорбированных на металле; D_M — коэфф. диффузии ионов металла, а δ_m — толщина диффузионного слоя. Сообщение II см. J. Japan Inst. Metals, 1954, 18, 566. И. Левин

56571. **Термогальваническая коррозия. Герасимов В. В., Розенфельд И. Л.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 1, 29—31

Исследование скорости термогальванич. коррозии Fe, Cu, Ni и Pb в нейтр., щел. и кислом р-рах при различных перепадах т-р (30—50°) и соотношениях поверхности холодного и горячего электродов и при размешивании электролита показало, что при постоянном перепаде т-р скорость коррозии (СК) во всех средах растет с увеличением площади холодного электрода (катода). О СК металлов судили по величине тока, возникающего в гальванич. паре горячий электрод — холодный электрод, причем анодом пары является тот электрод, который находится при более высокой т-ре. Перемешивание электролита в катодном пространстве резко увеличивает СК в пáрах, где контролирующим фактором является скорость диффузии кислорода (Pb в нейтр. и щел. средах, Fe в нейтр. среде). В тех случаях, когда контролирующим фактором является ионизация кислорода или наряду с кислородной деполяризацией возможен разряд ионов водорода, размешивание в катодном пространстве в меньшей степени влияет на величину коррозии (Cu и Ni в нейтр. среде, все металлы в кислой среде, Fe и Ni в щел. среде). Размешивание электролита в анодном пространстве мало влияет на величину коррозии, за исключением Cu в щел. среде (1 н. NaCl + 0,1 н. NaOH), где размешивание электролита в анодном пространстве способствует растворению в щелочи гидроокисных соединений Cu и тем самым вызывает увеличение СК. В общем размешивание электролита и увеличение площади холодного электрода (катода) вызывает резкое увеличение СК. П. Щиголев

56572. **Строение окалины на хромоникелевых сталях. Йерян, Борен, Уорр** (Structure of oxide scales on nickel—chromium steels. Yearian H. J., Boren H. E., Jr, Warr R. E.), Corrosion, 1956, 12, № 11, 45—52 (англ.)

Проведено методом дифракции рентгеновских лучей исследование строения на хромоникелевых сталях оксидных пленок, получавшихся в результате 100-часовой выдержки в интервале т-р 870°—1205°. Исследовались сплавы составов (в %): Cr 11—18 и Ni 8—9; Cr

21—26 и Ni 8—12; Cr 25—26 и Ni 20; Cr 0—16 и Ni 25—36; а также Cr 11—26 и Ni 36—80. В некоторых случаях стали содержали повышенный процент Si. Оксидные пленки можно разделить на 2 типа. Основной составляющей пленок, обладающих хорошими защитными свойствами, является Cr_2O_3; в некоторых случаях может встретиться и твердый р-р Fe_2O_3— Cr_2O_3. В таких случаях содержание Fe_2O_3 в окалине тем больше, чем больше скорость окалинообразования стали при данной т-ре. При очень малой скорости окисления и содержании в стали нескольких десятых процента Mn в оксидной пленке обнаружены значительные кол-ва $MnCr_2O_4$. С увеличением скорости окисления $MnCr_2O_4$ в окалине заменяется на Ni-Cr-Fe-шпинель. Кол-во этого шпинеля и его состав зависят от т-ры и содержания Ni в сплаве. При очень большой скорости окисления окалина не содержит Cr_2O_3; в этих случаях она состоит из твердых р-ров Fe_2O_3-Cr_2O_3 и Ni-Cr-Fe-шпинелей. Твердые р-ры Fe_2O_3-Cr_2O_3 образуются преимущественно во внешнем слое окалины; содержание Cr_2O_3 в них не превышает 10 мол. %. Если Fe_2O_3-Cr_2O_3 получается во внутреннем слое окалины, то содержание Cr_2O_3 может быть выше 10%. Шпинели содержатся во всех слоях окалины. С приближением к внешнему слою окалины содержание легирующих элементов в шпинелях постепенно уменьшается. Приводится обсуждение полученных эксперим. результатов на основании теории избирательного окисления. И. Левин

56573. О текстуре в железной окалине. VII. Природа текстуры в промежуточной области температур. Архаров В. И., Кичигина З. П., Физ. металлов и металловедение, 1956, **3**, № 2, 269—277

Цель работы заключалась в изучении структурного механизма окисления Fe в промежуточной стадии и, в частности, в выяснении структурных изменений, происходящих во внутреннем вюститном слое окалины, в то время как происходит смена текстур в наружном и среднем слоях. Окалина получалась на образцах армко-железа. С цилиндрич. поверхности окисленных образцов снимались текстурные рентгенограммы. С плоских торцов производилась съемка рентгенограмм для прецизионного определения параметров решетки. Подтверждено что промежуточная стадия окисления железа, характеризуемая наличием текстуры $(11\bar{2})\alpha$—$FeO_3 \parallel (110)\ Fe_3O_4 \parallel$ наружной поверхности, имеет место при разных т-рах окисления; по окончании этой стадии в окалине возникает текстура $(111)\ \alpha$ — $Fe_2O_3 \parallel (100) Fe_3O_4 \parallel$ наружной поверхности. Длительность промежуточной стадии зависит от т-ры: при 600° эта стадия не могла быть прослежена до конца, а при 900° и выше сразу замечалась последующая стадия, характеризуемая текстурой второго типа. Переход из промежуточной стадии в последующую «высокотемпературную» связан с относительным усилением окисления, отмечаемым переломом на графиках зависимости логарифма привеса образцов от обратной величины т-ры. В промежуточной стадии параметр решетки вюстита во всем внутреннем слое окалины имеет большое значение, соответствующее высокой конц-ии Fe. При переходе в последующую стадию параметр решетки вюстита начинает снижаться. Эти явления, связанные с переходом из одной стадии в другую, осуществляются с некоторым сдвигом по времени при данной т-ре или по т-ре при данной продолжительности окисления. Раньше замечаются изменения хода скорости окисления и изменения параметра решетки вюстита, затем формирование текстуры «высокотемпературного» типа. Предлагается объяснение отмеченных явлений и описан предполагаемый механизм перехода из промежуточной стадии в последующую стадию интенсивного окисления. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 42052. И. Левин

56574. Влияние окалины, состоящей из сернистых соединений на оборудование каталитического реформинга и крекинга.— (Effect of sulfide scales on catalytic reforming and cracking units.—), Corrosion, 1956, **12**, № 10, 73—76 (англ.)

Рассмотрены особенности высокотемпературного коррозионного воздействия сернистых соединений в процессе каталитич. реформинга и процессы декарбонизации углеродистых и малолегированных сталей как следствие H_2S-H_2-коррозии с образованием CH_4, сопровождающаяся незначительным межкристаллитным растрескиванием. Межкристаллитная коррозия нержавеющих Cr-Ni-сталей типа 18-8 в процессе каталитич. крекинга рассматривается как результат воздействия влажной сернистой окалины в периоде простоя оборудования. В этих же условиях сталь 347, стабилизированная Nb, и сталь 321, стабилизированная Ti, подвергаются как межкристаллитной, так и транскристаллитной коррозии. Антикоррозионные мероприятия состоят в заполнении трубопроводов, на период простоя, маслом, обескислороженным паром или слабощел. р-ром. Л. Лукинская

56575. Увеличение стойкости стали против водородной коррозии методом обезуглероживания. Андреева В. А., Копьев М. И., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 308—313

Рассмотрены некоторые вопросы водородной коррозии стали в условиях произ-ва синтетич. аммиака. Указывается, что накапливающийся на границах зерен CH_4, не способный диффундировать в сталь, вызывает в металле напряжения, приводящие к образованию микротрещин. Механич. свойства стали, подвергшейся водородной коррозии, снижаются; особенно сильно снижаются ударная вязкость, удлинение и поперечное сужение. Воздействие на сталь водорода при высокой т-ре и атмосферном давлении, которое приводит к снижению механич. свойств на 15—20% без уменьшения пластичности, вызывает также обезуглероживание стали, но уже за счет кислорода водяного пара, попадающего в реакционную печь вместе с увлажненным технич. водородом. Образующаяся CO удаляется из стали за счет диффузии. Обезуглероживание может быть произведено на глубину до 4—5 *мм*. Опытные данные показывают, что стальные детали, обезуглероженные водородом при атмосферном давлении, хорошо противостоят водородной коррозии. Л. Хилькевич

56576. Коррозия металлов и влияние микробиологических факторов в присутствии антифризов. Абрамо, Банфи (Ricerche sulla corrosione metallica e sul concorso di attività microbiologiche in apparati idrodinamici ferroviari in presenza di anticongelanti. Abramo Francesco, Banfi Giulio), Ingegneria ferroviaria, 1956, **11**, № 9, 677—692 (итал.; рез. англ., (нем., франц.)

Указывается, что на итальянских ж. д. применялись антифризы на основе этиленгликоля, к которым с целью уменьшения агрессивных свойств добавлялись пассиваторы из числа аминофосфатов. Эти добавки уменьшают коррозионное воздействие этиленгликоля, однако способствуют микробиологич. коррозии в результате действия сульфато-восстанавливающих бактерий. Я. Лапин

56577. Формы проявления коррозии металлов. Тёдт (Erscheinungsformen der Metallkorrosion. Tödt Fritz), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 20, 698—703 (нем.)

Дано определение понятия коррозии металлов, описаны различные формы коррозионного разрушения металлов, приведены экономич. соображения и обзор некоторых методов защиты. А. Шаталов

56578. Природа коррозионного растрескивания нержавеющих сталей при наличии других типов коррозии. Реншоу (Nature of stress corrosion cracking of stainless steels when other types of corrosion are present. Renshaw W. G.), Corrosion, 1956, **12**, № 10, 17—18 (англ.)

Рассматриваются 3 случая коррозионного растрескивания (КР): 1-й случай, когда до наступления КР имеет место межкристаллитная коррозия; 2-й, когда межкристаллитная коррозия протекает одновременно с транскристаллитной. В приведенном примере КР стали марки 317 растрескивание имело транскристаллитный характер. 3-й случай, когда точечная коррозия является концентратором напряжения и причиной КР. И. Левин

56579. Язвенная коррозия и ретрескивание. Эванс (Pitting and cracking. Evans U. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 44, 1291—1297 (англ.)

Лекция, организованная комиссией по коррозии Общества хим. пром-сти. И. Левин

56580. Нержавеющие стали и другие сплавы на железной основе. Льюс (Stainless steels including other ferrous alloys. Luce Walter A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 9, part **2**, 1775—1787 (англ.)

Обзор по нержавеющим сталям и другим сплавам на железной основе (коррозия нержавеющих сталей их механич. свойства и структура, окалиностойкие стали, произ-во легированных сталей, технология изготовления изделий из этих сталей, сварка, обработка их поверхности, высококремнистые чугуны, Fe-Ni-сплавы, аустенитная Fe-Mn-сталь). Библ. 192 назв. И. Левин

56581. Применение в химической промышленности нержавеющих сталей, отличных от типа 18/10. Хохман (L'emploi en génie chimique des aciers inoxydables autres que ceux du type 18/10. Hochmann J.), Génie chim., 1956, **76**, № 4, Suppl., 97—105 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассмотрен состав и свойства нержавеющих сталей: аустенитные типа 18/10 с Mo; аустено-ферритные типа 20/8 с Mo и Cu; аустенитные сильно легированные (20% Mo, 25% Cu; 25% Cr — 20% Ni); аустенитные с 5% Ni; ферритные с 16—18% Cr без Ni. Показано значение добавок Mo и Cu, преимущества аустено-ферритных сталей с Mo и Cu, повышенная стойкость типа 25/20 Mo-Cu в очень агрессивных средах. Рассмотрена стойкость в кипящей HNO_3 стали типа 25% Cr — 20% Ni с низким содержанием C и Si. Подчеркнуты экономич. выгоды применения ферритных сталей без Ni и недавно появившихся в США сталей с пониженным содержанием Ni за счет добавок Mn и N. Т. Шалаева

56582. Нитрид титана, его приготовление и свойства. Крейцер, Ньюнем (Titanium nitride: its preparation and «hard-metal» properties. Kraitzer I. C.; Newnham I. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1956, **7**, № 3, 215—223 (англ.)

Описан процесс получения нитрида Ti из $TiCl_4$ и NH_3. Попытки спекания чистого нитрида Ti при т-рах <2000° оказались безуспешными. Для снижения т-ры спекания и, возможно, повышения прочности были проведены опыты с добавлением к нитриду титана Fe, Mo и Mn. Т-ра спекания действительно при этом была понижена. Присадка до 10% Mo к нитриду Ti, содержащему Fe, приводит к повышению его твердости, а присадка до 2,5% Mn — к повышению прочности. Коррозионная стойкость TiN-Fe-Mo (15% Fe и 7% Mo), полученного спеканием, на воздухе при т-рах <850° очень высокая. И. Левин

56583. Проблема коррозии охладительных труб и бродильных чанов в процессе получения пенициллина. Шэнь И, Тун Цунь (青黴素發酵罐冷却管的腐蝕問題．沈義，童村)，化學世界， Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 455—457 (кит.)

56584. Коррозия оборудования для очистки нефти. Огасавара (石油精製装置の腐蝕と防蝕・小笠原清晃)，化學工業， Кагаку когё, Chem. Ind. (japan), 1956, 7, № 2, 311—315 (японск.)

56585. Борьба с коррозией оборудования по кондиционированию воздуха на текстильных фабриках. Ливингстон (Control of corrosion in mill air conditioning equipment. Livingstone J. Stanley), Text. Sull., 1956, **82**, № 7, 96—98 (англ.)

Указывается, что основными причинами коррозии установок по кондиционированию воздуха на текстильных предприятиях являются насыщ. влагой воздух и агрессивные среды, применяемые на операциях отбелки и крашения. Для защиты этих установок от коррозии успешно применяются неопреновые, виниловые, эпокси- и хлоркаучуковые покрытия. В качестве подслоя рекомендуются новые краски с цинковыми наполнителями. Срок службы такого покрытия ⩾4 лет. Приводятся отдельные соображения конструктивного характера, которые указывают пути возможного снижения коррозии. Рассматривается целесообразность нанесения методом распыления цинкового или алюминиевого покрытия толщиной ⩾0,13 *мм* в качестве первого слоя. И. Левин

56586. Гальваническая коррозия водомеров. Барретт (Galvanic corrosion in water meters. Barrett Herbert F.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 10, Part 1, 1235—1242 (англ.)

Указывается, что электрохим. коррозия в системах водоснабжения США вызывает многомиллионные убытки. Коррозия водомеров сильно ускоряется при наличии контакта деталей, изготовленных из различных металлов. В порядке убывания «катодности» перечислены следующие металлы и сплавы: пассивная нержавеющая сталь, монель-металл, Cu-Ni-сплавы, бронза, латунь, Sn, активная нержавеющая сталь, чугун, Zn. Перечислены 11 комбинаций часто встречающихся в водомерах гальванопар такого рода и рассмотрены рациональные сочетания металлов, рекомендуемые для изготовления деталей водомеров. А. Мамет

56587. Влияние содержащихся в пеньке соединений на коррозию металлического кабеля. Фишер, Бове, Перре (Influence de l'âme en chanvre sur la corrosion des câbles métalliques. Fischer E., Bovet O., Perret J.), Bull. techn. Suisse romande, 1956, **82**, № 25, 443—449 (франц.)

Исследовано влияние содержащихся в пеньке соединений на коррозию металлич. кабеля и рассмотрены условия работы кабеля и случаи возникновения коррозионных повреждений его. Анализ пеньки до нанесения на кабель показал заметное присутствие в ней ионов Cl, доходящее до 0,0381%. После промывки пеньки содержание Cl резко уменьшается до 0,0035%. Дальнейшие испытания пропитанной различными вазелинами пеньки (как промытой, так и непромытой) показали заметное уменьшение коррозии в случае промывки. Отмечается совпадение исследований с результатами других авторов. В. Притула

56588. Причины и характер коррозии металлов. Рёйттер (Ursache und Auswirkungen der Korrosion von Metallen. Reutter Hans), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 11, 495—497 (нем.)

Рассматриваются причины коррозии металлов и механизм защиты от нее с помощью покрытий. Сделана попытка связать явление коррозии металлов с пористостью покрытий. Я. Лапин

56589. Сообщение экспертного комитета по коррозии. Коррозия и защитные покрытия.— (Kor-

rózió és felületvédelem. —), Gép, 1956, **8**, № 10, 370—372 (венг.)

Описаны способ определения толщины гальванич. покрытия, фосфатирование, применение ультразвука в гальванотехнике. Е. Семрад

56590. **Борьба с коррозией с помощью защитных покрытий.** Т а т о р (Come i rivestimenti protettivi combattono la corrosione. T a t o r K e n n e t h), Ind. vernice, 1954, **8**, № 10, 261—266 (итал.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 25396.

56591. **Травление стали, применяемой в нефтяной и других отраслях промышленности.**— (The pickling of steel for the petroleum and other industries.—), Brit. Petrol. Equipm. News, 1956, **5**, № 4, 38—40 (англ.)

Процесс травления стали состоит в обработке ее 5%-ным р-ром H_2SO_4 при 65° в течение 15—25 мин. в зависимости от типа окалины, промывки водою при 65° и погружения на 3—5 мин. в ванну с 2%-ным р-ром H_3PO_4 при 85° для получения фосфатной пленки. Нанесение грунтовки производится непосредственно после травления на еще теплую поверхность.

В. Лукинская

56592. **Огневой способ удаления ржавчины при помощи автогенной горелки.** В е р т м ю л л е р (Entrosten durch Autogen—Flammstrahlen. W e r t h m ü l l e r L.), Techn. Rundschau, 1957, **49**, № 4, 25, 27, 29 (нем.)

Описана техника огневой обработки деталей с целью удаления ржавчины. Л. Черняк

56593. **Устойчивость катодных цинковых осадков в электролите.** Ш е к а З. А., К о т о р л е н к о Л. А., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 5, 691—696

Изучалась скорость растворения катодных цинковых осадков (ЦО) в зависимости от содержания в них примесей Co, Sb и от состава электролита. При определении влияния содержания Co в ЦО на скорость растворения в электролите, содержащем 60 *г/л* Zn и 50 *г/л* H_2SO_4, выяснилось, что стойкость ЦО падает с увеличением содержания Co в них. Содержание Co изменялось от 0 до 0,0025%. Если скорость растворения ЦО растет не пропорционально увеличению содержания Co в них, а значительно быстрее, то это объясняется взаимным усилением действующих микропар системы Co — Zn, в которых второй металл является анодом. Влияние конц-ии H_2SO_4 в р-ре определялось на образцах как с Co, так и без него. Во всех случаях р-р содержал Zn 60 *г/л* и различные кол-ва H_2SO_4, которые изменялись от 10 до 100 *г/л*. Установлено, что повышение конц-ии H_2SO_4 увеличивает скорость растворения ЦО и что образцы, содержащие Co, растворяются значительно сильнее. Устойчивость ЦО в зависимости от конц-ии Co в электролите определялась в р-ре с 60 *г/л* Zn, 50 *г/л* H_2SO_4 и изменяющимся от 0 до 100 *мг/л* кол-вом Co. Опыты показали, что наличие Co в электролите усиливает растворение ЦО и что Co в ЦО значительно больше снижает их (ЦО) устойчивость, чем Co в электролите. При наличии Co в р-ре и в ЦО скорость растворения Zn не равна суммарному действию обоих факторов, а превышает его. Совместное влияние Co, Sb и клея на коррозионную стойкость Zn исследовалось в электролите, содержавшем 80 *г/л* Zn, 80 *г/л* H_2SO_4 и клей. ЦО содержали Co и Sb. Установлено, что Sb повышает стойкость ЦО в 4—5 раз. Действие Sb объясняется изменением структуры катодного Zn при совместном выделении Zn и примесей. Влияние клея сказывается следующим образом: в электролите, содержащем Co, без клея скорость растворения ЦО линейно растет во времени, а в присутствии клея — скорость не изменяется во времени. А. Тумовский

56594. **Развитие техники металлизации распылением.** Р е й н и н г е р (Weiterentwicklung der Metallspritztechnik (II). R e i n i n g e r H a n s), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 6, 181—185 (нем.)

Обзор. Рассматриваются существующие конструкции металлизаторов, способы предварительной подготовки поверхности, свойства и структура получаемых покрытий, а также способы последующей обработки покрытий, в частности их пропитка. Я. Лапин

56595. **Холодное напыление порошков.** Р е й н и н г е р (Das Pulverkaltspritzverharen. R e i n i n g e r H a n s), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 8-9, 452—460 (нем.; рез. англ., франц.)

Способ холодного напыления порошков заключается в нанесении на покрываемую поверхность измельченного металлич. или неметаллич. порошков, наносимых одновременно или последовательно из различных распылителей. Покрытия напыляют под давл. 6 *ати* в холоднополимеризующееся связующее. Помимо металлов, этот способ предусматривает напыление стекла, фарфора, базальта, пробки, карбида кремния, асбеста, слюды, резины и других в-в. Содержание в покрытии связующего не должно превышать 4%. Для создания электрохим. защиты Zn, Al или Mg напыляют на связующее, обладающее электропроводностью. Положительные результаты были получены при покрытии внутренней поверхности конденсаторов медью и эпоксидной смолой, запорных шиберов — Zn, Si и эпоксидной смолой. Для повышения прочности сцепления со сталью неметаллич. покрытие наносят на подслой Zn толщиной 0,05—0,1 *мм*. После 4-кратного нагревания образца, покрытого фарфором, в течение 24 час. при т-ре 250° и охлаждения в воде при 0° покрытие не вспучилось. Ускоренные коррозионные испытания показали, что по сравнению с гальванич. и горячим цинкованием при холодном напылении Zn образуется покрытие, обладающее более высокой коррозионной стойкостью. Е. Зарецкий

56596. **Термическое хромирование железа и стали.** М о н т о р о, Л о с с а (Sulla cromatura termica del ferro e dell'acciaio. M o n t o r o V i n c e n z o, L o s s a E n r i c o), Riv. mecc., 1955, **6**, № 119, 7—11 (итал.)

56597. **Диффузия хрома и применение диффузионных покрытий для изделий из листового металла.** С а м ю э л, Л о к к и н г т о н (Chromium diffusion and its application to sheet-metal parts. S a m u e l R. L., L o c k i n g t o n N. A.), Metal Finish. J., 1956, **2**, № 21, 325—333, 334, discuss., 333—334, 344 (англ.)

Обзор, в котором рассмотрены следующие вопросы: различие между диффузионными покрытиями (П) и другими видами П, условия получения диффузионных хромовых П, строение и свойства этих П, получаемых на малоуглеродистых железных сплавах, высокоуглеродистых сталях и чугунах, на Ni, Co, и их сплавах. Особое внимание уделяется физ. свойствам хромовых П на листовых материалах, коррозионной стойкости П в некоторых электролитах и их стойкости против окисления при высоких т-рах. Рассматриваются также некоторые особые случаи применения хромовых диффузионных П (получение герметич. соединений со стеклом, при нанесении стекловидной эмали и др.). И. Левин

56598. **Нанесение металлических покрытий в вакууме.** Е И-ч ж у н (真空淀積法．葉尹中), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 8, 403—406 (кит.)

56599. **Применение плакированной нержавеющей листовой стали для химического оборудования.** К о м а ц у (クラッドスチール,特に不銹鋼の合巻板に就て. 小松一男), 化纖月報, Касэн гэппо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1956, **9**, № 8, 52—59 (японск.)

56600. **«Химическое фрезерование» в авиационной промышленности.** С а н з (Le «fraisage chimique»

dans l'industrie aéronautique. Sanz Manuel), Mach. mod., 1955, 49, № 559, 1—6 (франц.)

Способ хим. травления Chem-Mill позволяет снимать металл на отдельных участках поверхности готовых изделий до значительной глубины без ухудшения механич. свойств его. Состав и конц-ия р-ра должны быть такими, чтобы в течение 1 мин. снимался слой металла толщиной 0,025 *мм*. Описана технология защиты остальной поверхности, позволяющая производить ступенчатое «фрезерование». На фото показаны детали из Al-сплавов, подвергнутые «хим. фрезерованию». О. Блох

56601. **Защита от коррозии соединительных муфт системы Жибо, применяемых для стыков асбоцементных труб. Пайер, Пайерова** (Ochrana gibaultových spojek asbestocementových trub proti korosi. Payer A., Payerová V.), Paliva, 1956, **36**, № 10, 342—344 (чеш.; рез. русс., нем.)

Приводится крит. оценка разных методов защиты муфт Жибо от коррозии. Рекомендуется укладка муфт в слой хроматов — отходов произв-ва Cr-солей, содержащих 1—3% растворимых солей. Несмотря на постепенное растворение хроматов в почве, муфты не подвергаются коррозии в течение длительного срока. В. Левинсон

56602. **Из практики применения материала АТМ-1. Куц З. В.**, Мед. пром-сть СССР, 1956, № 4, 37—38

Антикоррозионный теплопроводный материал АТМ-1 применялся на Московском химико-фармацевтическом заводе им. Карпова. Плиткой из АТМ-1 отфутерованы гидролизеры в произ-ве глутаминовой к-ты, «броматоры» в произ-ве синтомицина, где они заменили эмалированные аппараты и освинцованные ранее реакторы для получения паранитроацетофенона. Срок службы аппаратов, футерованных плиткой АТМ-1, увеличился в 4—9 раз. Трубчатые холодильники из АТМ-1 на спец. замазках установлены в произ-ве кофеина на стадии гидролиза трихлорметилкофеина при конденсации солянокислых паров с примесью дихлорэтана при 100—105°, в произ-ве глутаминовой к-ты на стадии гидролиза казеина и паранитроацетофенона для конденсации паров HCl (к-ты) при 102°. Опыт работы показал, что АТМ-1 стоек в следующих средах: 30%-ной HCl при 100—106°; ~76%-ной H_2SO_4 при 120°, HBr и 90%-ной H_2SO_4 при 106°, конц. HCl со следами дихлорэтана при 100—105°, 40%-ной H_2SO_4, дихлорэтане, CO_2, этиловом спирте и технич. паранитроацетофеноне при 102—107°; H_2SO_3; HF; жидком Br, HBr, р-ре дихлорэтана при 30—35°; парах формалина, 20%-ной HCl со следами H_2SO_4 при 110—112°. Физ-механич. свойства АТМ-1: уд. вес 1,8 *г/см*³, уд. ударная вязкость 2,5—3,75 *кг см/см*²; предел прочности при статич. изгибе 800—1200 *кг/см*², при разрыве 180—220 *кг/см*², коэф. термич. линейного расширения при 20—120° 0,8—10^{-5}, теплопроводность 30—35 *ккал/час.·град*. Т. Фабрикант

56603. **Битумные материалы, применяемые для защиты от коррозии и изоляции в железнодорожном строительстве. Крельро** (Les produits bitumineux dans la protection anticorrosive et l'isolation en construction ferroviaire. Crelerot Francis M.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 9, 294—300 (франц.; рез. нем.)

Обзор по вопросу использования битумных покрытий в тонком и толстом слоях в вагоностроении для защиты от коррозии. Практич. данные показывают, что наиболее качеств. и экономичная термоизоляция пассажирских вагонов достигается с помощью стеклянной ваты. Стоимость покрытия 1 *м*² в 8—10 раз ниже, чем асбестовой изоляции. Для борьбы с конденсацией влаги на стенках товарных вагонов пользуются спец. красками с микропористой структурой на основе синтетич. смол, которые способны абсорбировать всю влагу, содержащуюся в воздухе товарного вагона, даже при полном насыщении воздуха влагой. В ж.-д. строительстве применяются также краски, обладающие огнезащитными свойствами. Покрытия толщиной в 1—1,5 *мм* при соприкосновении с огнем способны образовать большие пузыри, которые предотвращают воспламенение основного материала. Для борьбы с шумом пассажирских вагонов пользуются антивибрационными покрытиями. Для этой цели пригодны толстые битумные покрытия. Я. Матлис

56604. **Битумная изоляция в основной химической промышленности. Шпета** (Živičné isolace v těžké chemii. Špeta Josef), Inžen. stavby, 1956, **4**, № 10, 466—471 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описываются основные условия успешного применения сложных битуминозных изоляционных составов в основной хим. пром-сти. Даны основания для рационального выбора битуминозных связок, для данной тепловой нагрузки, термич. напряжений, а также для надежной статич. защиты битумной изоляции с помощью нанесения хорошо сцепленного с облицовкой слоя. Я. Лапин

56605. **О защите металлических поверхностей окраской. Эндрес** (Über den Schutz von Metalloberflächen durch Anstrichstoffe. Endres R.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 11, 321—326 (нем.)

Общие соображения о целесообразности применения красок для защиты металлич. конструкций от коррозии. Указан состав красок, грунтовок, описаны их свойства и способы нанесения. Отмечается, что в последнее время широкое распространение имеет грунтовка, содержащая в качестве основных компонентов поливинилбутерат, хромат цинка, фосфорную к-ту. В тех случаях, когда требуется более высокая коррозионная стойкость, применяют покрытия на основе смесей масла и алкидной смолы или хлоркаучука, смеси алкидной смолы и хлоркаучука и др. При применении покрытий на основе хлоркаучука не следует наносить его непосредственно на основной материал, а целесообразнее на промежуточное покрытие на основе алкидной смолы. Для защиты легких металлов применяют высокополимерные соединения на основе винилацетатвинилхлорида малеиновой к-ты. М. Кристаль

56606. **Коррозия стали в растворах фосфорной кислоты. Каган Д. Я.**, Теплоэнергетика, 1956, № 12, 23—24

Изучение скорости коррозии (СК) углеродистой стали в H_3PO_4, рекомендуемой в иностранной литературе для очистки паровых котлов на электростанциях и другого теплосилового оборудования (опыты проводились в термостате при конц-ии H_3PO_4 в пределах 3—10% и т-рах 20—100° с добавками замедлителя коррозии ПБ-5 и без него), показали, что в р-рах H_3PO_4 СК стали без замедлителя в 2—3 раза меньше, чем в таких же р-рах HCl (к-та), но абс. значения ее высоки и составляют сотни граммов на 1 *м*²/*час* при повышенной т-ре. При 100° СК в H_3PO_4 более чем в 30 раз превышает СК при 40°. Присутствие замедлителя ПБ-5 уменьшает СК в HCl на 95—98%, а в H_3PO_4 на 30—50%, так что требуется разработка спец. замедлителей, чтобы использование H_3PO_4 для очистки теплосилового оборудования стало целесообразным. Я. Лапин

56607. **Борьба с образованием водородных пузырей в стенках оборудования нового завода жидкого каталитического крекинга в Уилмингтоне. Ньюмейер, Шиллмоллер** (How Richfield tackled hydrogen blistering. Neumaier B. W., Schillmoller C. M.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 3, 107—110 (англ.)

Одно из основных мероприятий в борьбе с образованием водородных пузырей заключается в очистке газа при помощи промывки его водой и обработки его р-ром

диэтаноламина. При этом удаляется ~88% от всех коррозионноактивных в-в в газе. Для удаления этана и пропана дополнительно применяется щел. промывка и сушка газа. Наиболее опасные участки на з-де — диэтаноламиновая стринг-колонна и регенератор кислых р-ров. В обоих случаях для защиты применяется пленочный замедлитель коррозии на основе аминов, кроме того, кислые р-ры нейтрализуются. И. Левин

56608. О способе удаления котельной накипи. Зельмейер (Über ein Verfahren zur Kesselsteinbeseitigung. Seelmeyer G.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, **8**, № 2, 74—76 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор по вопросам развития кислотного метода удаления накипи, в частности, с применением замедлителей коррозии (ЗК), большей частью органич. характера. Указывается, что одним из наиболее известных ЗК является «Бриндихард» (Б). Б выпускается в виде рыхлого тонкого порошка, а также в виде Бринди-кислоты (смесь 77 вес. ч. HCl (к-та) с 1 вес. ч. Б). Исследование защитного действия Б при конц-ии HCl 3,5 и 10% и т-ре 25 и 40°, с присадкой Б (13 *г* Б на 1 *кг* к-ты) и без нее на углеродистую сталь (0,08 и 0,21% С) и чугун (3,31—3,70% С) показало, что оно составляет 70,0—98,0%. В условиях, близких к практич., защитное действие Б составляет 81,5—95%. С увеличением длительности испытания защитное действие на сталь и чугун с литейной коркой несколько увеличивается, а при чугуне без указанной корки уменьшается. Конц-ия к-ты и т-ра в исследованных процессах мало влияли на скорость коррозии образцов. Сделано предположение, что органич. ЗК сильнее действует на катодные, чем на анодные участки поверхности металла. А. Мамет

56609. Предотвращение коррозии и образования накипи в локомотивах Франко Кости. Цамбони (La prevenzione delle incrostazioni e delle corrosioni nelle locomotive Franco Crosti. Zamboni Leopoldo), Ingegneria ferroviaria, 1956, **11**, № 7-8, 591—596; (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрены теоретич. основы коррозии (К) подогревателей со стороны воды и механизм образования накипи. Предлагается исключить доступ щел. воды в подогреватель, а также вводить в питательную воду стабилизаторы в конц-ии 150—250 *г/м³* для предотвращения р-ции разложения бикарбонатов, восстановления растворенного O_2, защиты металлич. стенок образующейся пленкой, обеспечения хим. стойкости при т-рах до 150°. К со стороны дымовых газов вызывается наличием H_2SO_4, причем имеет место конденсация H_2SO_4 с конц-ией 85% при точке росы ~145°. Указано, что в искусств. топливе кол-во S больше, чем в натуральной нефти, и достигает 3,5—4% вместо ~2,5%, что вызывает увеличение К. Я. Лапин

56610. Защита газопроводов от действия метана с точки зрения электрохимической коррозии. Бомбара (Il problema della protezione dei metanodotti dal punto di vista della corrosione elettrolitica. Bombara Giuseppe), Metallurgia ital., 1956, **48**, № 1, 1—9 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан опыт применения катодной защиты газопроводов, подверженных действию метана. Рассмотрено влияние различных факторов: схемы питания, продольных и поперечных размеров труб, характера почвы, качества покрытия труб и др. Приводится расчет и исследуется влияние различных практич. факторов на значение электрич. потенциала, необходимое для защиты подземного трубопровода. Даются ф-лы для напряжения тока катодной защиты и потребной мощности тока защиты. Я. Лапин

56611. Электрозащита трубопроводов и резервуаров от коррозии. Котик В. Г., В сб.: Нефтебазы и нефтепроводы. М. Гостоптехиздат, 1956, 151—162

Указывается, что наиболее эффективной и экономичной защитой трубопроводов от подземной коррозии является комплексная (совместное применение покрытий и катодной защиты). Катодная защита может использовать, наложенный ток от внешнего источника или ток от гальванич. анодов (протекторная защита). Практически защитная зона от одной станции катодной защиты с наложенным током может составлять 20—25 *км*. В качестве источника тока для станций катодной защиты (СКЗ) чаще всего используют выпрямители, особенно селеновые, марок ВСА-3м, ВСА-111, ВСА-6м. Однако к. п. д. этих выпрямителей очень низок. Заслуживает внимания система СКЗ с частым расположением заземлений, как дающая более равномерное распределение потенциала вдоль трубопровода. Во многих случаях очень удобны СКЗ с ветродвигателями. В настоящее время для СКЗ применяются только ветроэлектрогенераторы типа ВДУ-3,5. Высказывается мнение о необходимости разработки проекта автоматич. СКЗ с постоянно регулируемой разностью потенциалов труба — земля. При протекторных установках в качестве гальванич. анодов применяется Mg-сплав МП-4 или МП-5. Установка Mg-анодов должна производиться с спец. их засыпкой смесью из 25% $MgSO_4$, 25% $CaSO_4$ и 50% глины (по весу сухого в-ва). Электрохим. защита металлич. резервуаров от коррозии пока распространения у нас не получила. Для защиты трубопроводов от действия блуждающих токов проводятся мероприятия по уменьшению утечек тока с рельсов электрич. ж. д. и выполняются спец. устройства на самих трубопроводах в виде прямого и поляризованного дренажа. Поляризованные дренажи применяются только на кабелях, на трубопроводах же из-за большой мощности применяют пока только прямые дренажи. Иногда дополнительно к дренажу применяются СКЗ. В отдельных случаях для борьбы с блуждающими токами целесообразно применять изолирующие фланцы. В. Притула

56612. Защита оболочек кабелей. Стойкость кабелей с алюминиевой оболочкой. Рейн (The protection of cable sheathing. Raine P. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1102—1111 (англ.)

Основные требования к материалу оболочек кабелей: полное предупреждение попадания влаги внутрь кабеля и достаточная эластичность, позволяющая навивать кабель на барабан и укладывать в каналах. Требования эластичности не позволяют применять для оболочки кабеля такие коррозионностойкие металлы, как Cu, Ni и т. п. Поэтому для оболочки кабелей взамен дефицитного Pb был выбран Al. Для защиты Al оболочки от коррозии (К) пока применяют прежний метод защиты — оберткой бумагой и тканью, пропитанной битумными материалами. Спец. исследования коррозионной стойкости Al марок TiB и сверхчистого в 44 водах различного состава показали, что большинство составов воды — 35 были опасны для AlTiB, хотя 22 из них имели нейтр. р-цию. Для сверхчистого Al 9 из 10 испытывавшихся вод были опасными в отношении К. Испытания показали, что в большинстве вод Al требует применения спец. мер защиты. Для кабелей, предназначенных для работы в почве в случае применения Al-оболочки, обычно не требуется бронирование. Опасность К для Al-оболочки в условиях работы в почве скорей определяется физ. условиями, такими как крупность комочков земли и изменения уровня грунтовых вод. Единственным исключением являются зола и кокс, которые даже в малых кол-вах опасны для Al. Отмечается, что для Al являются опасными и переменные блуждающие токи, если плотность их превосходит $20 \cdot 10^{-6}$ *а/см²*. В атмосферных условиях Al-оболочка обычно стойка, кроме некоторых спец. условий. Так,

в ж.-д. туннелях точечная К Al составляет 3,8 *мм* в год. Также в загрязненной индустриальной атмосфере К Al-оболочки достигает иногда 0,38 *мм* за 6 месяцев с тенденцией, однако, к самопрекращению в дальнейшем. Это явление объясняется, очевидно, образованием окисного слоя на поверхности Al. Часто отмечается, что верхняя часть воздушного кабеля, омываемая больше дождем, чем низ кабеля, подвергается большей К. Хотя при спец. испытаниях не было обнаружено усиленной К кабелей, уложенных в цемент различного состава, однако некоторое увеличение К в этих участках, очевидно, объясняется дифференциальной аэрацией. Для защиты кабелей с Al-оболочкой не было найдено практичным применять анодирование или хим. обработку для увеличения толщины окисной пленки. Битумное покрытие даже в комбинации с бумажной или тканевой обмоткой не всегда давало хороших результатов. С успехом применяется для защиты от К катодная защита, причем защитный потенциал —1,0 и даже —1,2 *в* по медносульфатному электроду не считается опасным для Al. Отмечается, что в настоящее время находятся в эксплуатации несколько тысяч километров кабелей с Al-оболочкой. В. Притула

56613. **Катодная защита на нефтеперерабатывающем заводе в Лэйк Чарльз. Хилл** (Cathodic protection at Lake Charles. Hill G. H.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 76, 138—140, 145 (англ.)

Описаны две системы защиты на площадке нефтеперерабатывающего з-да, из которых одна защищала силовые и сигнальные кабели со свинцовой оболочкой, а другая система была предназначена для защиты трех групп резервуаров. В обоих случаях было решено применить систему катодной защиты с отдельными заземлениями из графитовых анодов с питанием от выпрямителя, поскольку другие варианты защиты оказались малоэффективными. Сопротивление почвы на площадке 18 защищаемых резервуаров было 700—3500 *ом см*. Защита была начата с электрич. отсоединения связанных с резервуарами линий трубопроводов. В качестве заземления была использована старая неизолированная линия. При величине защитного тока в 80 *а* защитная плотность тока на отдельных резервуарах 8,6—32 *ма/м²*. Система катодной защиты кабелей с Pb-оболочкой включала пять станций, на четырех из которых стояли выпрямители, дающие 24 *в* и по 60 *а*, а на пятой выпрямитель с 30 *в* и 72 *а*. Наложенный ток во многих случаях создавал защитный потенциал в —1,0 *в* и даже —2,0 *в* при измерениях по медно-сульфатному электроду. Это не считалось опасным для кабеля. Существующие резервуары и участки подземного трубопровода были защищены 27 станциями катодной защиты, выпрямители которых давали суммарный ток в 1720 *а*. Пробные измерения показали, что для создания в центре днища защитного потенциала в —0,85 в на крае его должен поддерживаться защитный потенциал в —1,0 *в* и даже —1,20 *в*. Поэтому при защите заводских сооружений был достигнут защитный потенциал в —1,2 *в* по отношению к медно-сульфатному электроду, удаленному на расстояние в 5 раз большее, чем максим. размеры защищаемого сооружения. Приводятся подробное описание устройства графитового заземления и требований, предъявлямых к выпрямителям. В. Притула

56614. **Испытание металлов в футерованных стеклом сосудах. Келли** (Testing metals in glass-lined vessels. Kelly Kenneth), Chem. Engng, 1956, **63**, № 11, 234 (англ.)

Размещение металлич. образцов для испытания в футерованном стеклом сосуде может производиться двумя способами. 1. Подвешиванием образцов на проволоке на нижней лопасти мешалки у вала; проволока должна быть из того же материала, что и образец. Лопасть мешалки можно обернуть нитями из тефлона или стеклянным волокном. 2. Укреплением образцов при помощи зажимов из сплава Хастеллой-С, которые закрепляются на болтах на валу мешалки, обернутом лентой из тефлона, для предупреждения растрескивания стекла при сильном сжатии зажима. Перед началом опыта крепление образцов проверяется вращением мешалки в течение 5 мин. Т. Фабрикант

56615. **Расшифровка результатов измерения диаметров трубопроводов. Мартин** (How to interpret tubing caliper surveys. Martin Jack T.), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 6, B-31 — B-36 (англ.)

На ряде примеров (сильная равномерная коррозия, точечная коррозия, отсутствие коррозии, эрозия, забивка трубопровода и др.) показано, как следует расшифровывать результаты измерения диаметров трубопроводов. И. Левин

56616 Д. **Защита стали от коррозии оловянно-цинковым покрытием. Ганнушкина Е. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол., ин-т им. Менделеева, 1957

56617 Д. **Исследование локальных коррозионных повреждений металла в котлах паровозного типа. Ткачев В. Н.** Сокр. дисс. канд. техн. н. Ростовск. н/Д, ин-т инж. ж.-д. трансп. Ростов-н-Д., 1956, 91 стр.

56618 П. **Аппарат для нанесения покрытий в электростатическом поле. Рансберг** (Electrostatic coating apparatus. Ransburg Edwin M.) [Ransburg Electro-Coating Corp.]. Пат. США 2729191, 3.01.55

Аппарат для нанесения покрытий в электростатич. поле состоит из подвески для крепления покрываемых деталей, конвейерного приспособления для передвижения подвески и деталей по направляющей через зону напыления покрытия, устройства, создающего в зоне покрытия струю частиц покрытия, имеющих заряд одинакового знака. Поверхность подвески, несоприкасающаяся с деталью, защищена оболочкой из электроизоляционного материала. Заряженные частицы покрытия под действием электростатич. сил отталкиваются от оболочки из электроизоляционного материала. Для снятия с оболочки заряда до ее попадения в зону покрытия установлен электрод, расположенный по одну сторону направляющей. Е. Зарецкий

56619 П. **Способ получения металлических покрытий на поверхностях органических и неорганических материалов путем термического разложения соединений металлов** (Verfahren zur Erzeugung von Metallniederschlägen auf Oberflächen von anorganischen und organischen Körpern durch thermische Zersetzung von Metallverbindungen) [Quarzhütte Silectra, Jimmy E. Gebr]. Швейц. пат. 297853, 16.06.54 [Chem. zbl., 1955, **126**, № 39, 9186—9187 (нем.)]

Патентуется способ получения металлич. покрытий путем термич. разложения соединений металлов. Покрываемая поверхность может быть нагрета до нужной т-ры электрич. током, при помощи магнитного поля, горячего газа, песка или металлич. порошка, ультразвуком и другими методами. М. Кристаль

56620 П. **Конструкция экранов, предотвращающая коррозию патрубков резервуаров** (Nozzle construction preventing corrosion of container nozzles) [Pfaudler Co.]. Англ. пат. 707188, 14.04.54

Патентуется конструкция экранов, предотвращающая коррозию патрубков. Выходные патрубки реакционных сосудов, напр. для к-т и щелочей, имеющих внутреннее покрытие, полученное горячим способом, снабжаются защитными экранами из тонкого коррозионно стойкого металла, напр. Ta, имеющими форму, соответствующую форме внутренней стенки патрубка. Экраны на-

ходятся на некотором расстоянии от стенок патрубка, пространство между ними герметически уплотнено и заполнено коррозионностойкой смолой или силикатным цементом, напр. «Алкор» или «Пенхлор». Болты, крепящие экран, изготовлены из Та, прокладка изготавливается из коррозионностойкого материала, напр. тефлона. Фланец патрубка полностью или частично закрывается экраном, который закрывает также сварочный шов. Я. Лапин

56621 П. Осернение терпенов и трехстадийный процесс для этого с применением промоторов осернения. Бреннан (Sulfurized terpenes and three step process for making same utilizing sulfurization promoters. Brennan Elmer W.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2721862, 25.10.55

Осернение моноциклич. и дициклич. терпенов и их смесей проводят нагреванием их с S, взятой в кол-ве, достаточном для получения конечного продукта с содержанием ~25—35% S, при 116—120° до получения гомог. р-ра. К р-ру прибавляют затем небольшое кол-во промотора (сульфидов или галоидопроизводных Р или галоидопроизводных S или их смесей) со скоростью, необходимой для поддержания экзотермич. р-ции при т-ре 116—138°; общее кол-во промотора составляет ~5% от веса всех реагентов. После этого повышают т-ру р-ции до 149°—191° и поддерживает ее до получения продукта, хорошо защищенного Cu от коррозии. В. Уфимцев

56622 П. Защита от коррозии. Уишерд (Prevention of corrosion. Wisherd Thomas G.), [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2739050, 20.03.56

Способ предупреждения или замедления ржавчины малоуглеродистой стали (трубопроводы, хранилища), вызываемого водой, растворенной или выделившейся из легких нефтяных погонов, напр. бензина, состоит в добавке в бензин или другие легкие погоны нефти очень небольших кол-в замедлителя коррозии (ЗК) (0,007—0,024 *г/л*), представляющего собой маслорастворимую нейтрализованную аммиаком сульфированную смесь полиалкилбензолов. ЗК готовится путем сульфирования с последующей обработкой аммиаком осадка, полученного после фракционирования монододецилбензола и состоящего в основном из дидодецилбензола в смеси с другими полиалкилбензолами. Испытание эффективности ЗК проводится нагреванием стержня из малоуглеродистой стали в испытуемом жидком топливе, в которое добавлен ЗК. После получасового перемешивания часть испытуемой жидкости отбирается и вместо нее добавляется вода, после чего нагревание при перемешивании продолжается еще 3,5 часа. Образец после испытания оценивается по шкале в зависимости от процента поверхности, покрытой ржавчиной. Патентуемый ЗК прекращает или значительно снижает коррозию. Приводится описание получения ЗК. Т. Фабрикант

См. также: Электрохим. св-ва металлов и сплавов 54043—54048. Окисление металлов 53988. Модифицированные смолы как антикоррозионные пленкообразующие 55994. Противокоррозионные краски 55996. Защита от ржавления 56013. Защита металлов сплавленными порошковыми пластмассами 55825

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

56623. Основные процессы химической технологии. Бенуа (L'opération unitaire dans l'undustrie chimique. Benoit J.), Ind. chim., 1956, 43, № 471, 301—307 (франц.)

На примерах подробно рассмотрены физ., хим., тепловые, экономич. факторы, которые необходимо учитывать при расчете оборудования для отдельных процессов. З. Хаимский

56624. Пересчет потоков жидкостей. Содомка (Určení vzájemně stejných průtoku kapalin. Sodomka Bohumil), Papír a celulosa, 1956, 11, № 11, 253—255 (чеш.)

Приведена номограмма для взаимного пересчета величин объемной скорости потока, выражаемых различными единицами. Е. Стефановский

56625. Фильтр для газов с устройством для очистки фильтрующей перегородки обратной струей воздуха. Кита (ハーシー・レバース・ゼット式收塵濾過器. 北俊一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 4, 178—179 (японск.)

Описан способ очистки вертикальной фильтрующей перегородки путем продувания сквозь нее воздуха под повышенным давлением, поступающего из продольной щели горизонтального полого цилиндра, который перемещается вдоль фильтрующей перегородки в направлении сверху вниз. Приведены эксперим. результаты исследования сопротивления фильтрующей перегородки. М. Гусев

56626. Фильтрация. Сатл (Filtration. Suttle H. K.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 2, 59—62 (англ.)

Обзор. Библ. 56 назв. Г. Мариенгоф

56627. Физические принципы фильтрации. Орличек (Les principes physiques de la filtration. Orlicek A. F.), Génie chim., 1956, 76, № 3, Supp., 65—74 (франц.; рез. англ., исп.)

Описаны основные закономерности процесса фильтрации при постоянной разности давлений ΔP и постоянной скорости фильтрации. Указано на принципиальную идентичность определения уд. сопротивления осадка α посредством опытной фильтрации и путем вычисления на основании данных о пористости и размере твердых частиц. Отмечено, что последний способ не учитывает влияние на процесс фильтрации других факторов, в частности адсорбции и электрокинетич. эффекта, а также закрывания пор фильтрующей перегородки находящимися на ней твердыми частицами осадка (сопротивление пограничного слоя). Приведены кривые в координатах мгновенная скорость фильтрации — ΔP для суспензии парафина, имеющие максимумы при некотором значении ΔP; наличие максимумов на этих кривых объяснено увеличением сопротивления пограничного слоя вследствие деформации частиц осадка при повышении ΔP. Даны ур-ния, позволяющие определить максим. производительность фильтров периодич. и непрерывного действия, а также условия, при которых процесс фильтрации на фильтрах периодич. действия может быть проведен при наименьших затратах. З. Хаимский

56628. Теория и практика непрерывной фильтрации под давлением. Никколаус, Далстром (Theory and practice of continuous prssure filtration.

Nickolaus N., Dahlstrom D. A.), Chem. Engng Progr, 1956, 52, № 3, M 87—M93 (англ.)

Отмечены высокая производительность непрерывно действующих барабанных фильтров, работающих под давлением (БФД), и небольшое потребление ими вспомогательных в-в по сравнению с фильтрами периодич. действия. Указано на целесообразность применения БФД для разделения суспензий, жидкая фаза которых отличается высокой упругостью паров или значительной вязкостью, а также в тех случаях, когда образующийся на ткани осадок отличается значительным сопротивлением, или растворенные в жидкой фазе в-ва склонны к кристаллизации при пониженной т-ре, или продувание осадка производится ценными газами. Отмечено, что при быстром возрастании скорости фильтрации с увеличением давления наиболее целесообразно использовать в БФД давл. 2,3—4,2 *ат*, при медленном возрастании — давл. 1,4 *ат*. Особое внимание должно быть обращено на выбор компрессора, так как расход воздуха в БФД заметно превышает расход воздуха в барабанных вакуум-фильтрах, и затраты на компрессор составляют от общих капитальных затрат значительную сумму. При выборе компрессора рекомендовано использовать графич. зависимость между расходом воздуха на фильтрацию и скоростью фильтрации. Для определения скорости фильтрации при условии, что сопротивлением фильтрующей перегородки можно пренебречь, дано следующее ур-ние, полученное на основе видоизмененного ур-ния Пуазейля: $Z = [7200\, B\, (\Delta P)^{1-S}\, (\omega\mu\alpha\theta_c)^{-1}]^{1/2}$, где Z — скорость фильтрации, *м³/м² час*; B — степень погружения поверхности барабана в суспензию; Δp — разность давлений, *кг/м²*; θ_c — длительность цикла фильтрации, *сек*; μ — вязкость фильтрата, *кг сек/м²*; α — уд. сопротивление осадка при $\Delta p = 1$, *м/кг*; S — показатель степени, характеризующий сжимаемость осадка, ω — вес сухого осадка, приходящийся на единицу объема фильтрата, *кг/м³*. В. Реутский

56629. **Фильтрация суспензий глины при постоянном давлении.** Сирато, Окамура (蛙目粘土の沪過性狀. 白戸紋平, 岡村幸雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 12, 678—684 (японск.; рез. англ.)

При исследовании фильтрации суспензий глины были получены следующие результаты. 1. На основании опытов по сжатию в консолидометре найдено, что пористость осадка ε зависит только от падения давления в осадке и не зависит от конц-ии суспензии; на основании опытов по определению проницаемости в том же приборе найдено, что в координатах $\varepsilon - \lg(kS_0)$ получаются прямые линии (k — константа Козени и S_0 — эффективная уд. поверхность). 2. Кривые в координатах $\Delta\theta / \Delta V - V$ ассимптотически приближаются к прямым линиям (V — объем фильтрата и θ — время фильтрации). 3. При нанесении результатов опытов на график с координатами $(K_{20})_{\text{app.}}$ $s - s$ для каждого постоянного давления получаются кривые с максимумом для определенного значения s [$(K_{20})_{\text{app.}}$ — константа в ур-нии Рута при 20° и при $V = \infty$, s — конц-ия суспензии]. 4. Установлено, что среднее уд. сопротивление осадка выражается следующим ур-нием: $\alpha_f = (\alpha_{\text{app.}}) + (\alpha_{\text{corr.}}) = (1{,}31 \cdot 10^{10} \cdot p_0^{0,60}\, s^{-0,33}) + (45 \cdot 10^{10} \cdot s \cdot p_0^{0,60} V^{-2/3})$, где p_0 — давление при фильтрации. Таким образом, α_f состоит из двух частей, причем $\alpha_{\text{app.}}$ учитывает влияние степени флокуляции частиц, зависящей от конц-ии суспензий, а $\alpha_{\text{corr.}}$ учитывает влияние дефлокуляции осадка, обусловленной движением фильтрата, иными словами, наличием эффекта размывания. Г. Мариенгоф

56630. **Характеристики пористых слоев.** Макмаллин, Муччини (Characteristics of porous beds and structures. Macmullin R. B., Muccini G. A.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 3, 393—403 (англ.)

Для характеристики пористых материалов (ПМ) было предложено ур-ние $m^2 = \kappa P(R/R_0)$, где m — гидравлич. радиус ПМ (отношение объема пор в единице объема ПМ к поверхности пор в той же единице объема), *м*; P — коэф. проницаемости ПМ, *м²*; R — электрич. сопротивление ПМ, определяемое после заполнения пор электропроводной жидкостью, *ом*; R_0 — электрич. сопротивление электропроводной жидкости, взятой в объеме образца, *ом*; κ — константа пропорциональности. Однако между величинами, полученными вычислением по этому ур-нию, и значениями, найденными опытным путем, наблюдались расхождения, что объясняется недостаточно точным значением константы κ. Для уточнения данного ур-ния были проведены обширные эксперим. работы по определению каждой из входящих в него величин независимыми методами. Были исследованы насыпные ПМ (стеклянные шарики, песок), жесткие ПМ (пористое стекло, пористая керамика) и гибкие ПМ (листы пористого поливинилхлорида). В качестве электропроводной жидкости использовался 0,4 н. K_2CO_3 (х. ч.). Определение входящих в ур-ние величин для насыпных ПМ производилось на спец. лабор. установке. Последняя состояла из стеклянного сосуда с введенными в него перфорированными электродами, дифференциального манометра для определения падения давлений при пропускании сквозь слой ПМ р-ра K_2CO_3, сосуда для р-ра K_2CO_3, мерного цилиндра и гибких соединительных трубок. Стенки стеклянного сосуда и перфорированные электроды, покрытые сетками, образовывали ячейку, в которую помещался образец насыпного ПМ. Проницаемость P всех образцов ПМ определялась пропусканием сквозь них жидкости (р-ра K_2CO_3) или газа (азота). В результате проведенных опытов установлена применимость рассматриваемого ур-ния для характеристики ПМ в широком интервале значений m и P. Отмечено, что для характеристики ПМ достаточно 3 параметров (m, P и R/R_0) и что вышеприведенное ур-ние применимо при пористости от 0,1 до 0,85. Математич. анализ показал, что наиболее вероятная относительная погрешность при определении κ при найденном среднем значении $\kappa = 3{,}666 \pm 0{,}098$ составляет для отдельного опыта 17,6%. В. Реутский

56631. **Распыление жидкости и размеры образующихся капель.** Фрейзер, Эйзенклам (Liquid atomisation and the drop size of sprays. Fraser R. P., Eisenklam Paul), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, 34, № 4, 294—313. Discuss. 313—319 (англ.)

Рассматриваются различные конструкции распылителей (форсунки, центробежные распылители) и области их применения). Описывается метод определения (фотографирование) размеров образующихся капель, направляемых из распылителей в буферную жидкость. В случае распыления воды в качестве буферной жидкости рекомендуется смазочное масло с добавкой 3,5% анилина, 2% бензина и 8% вазелина. Приводятся эмпирич. ур-ния для установления распределения капель по размерам. Обсуждается влияние свойств жидкости и конструкции распылителя на размеры образующихся капель. В. Коган

56632. **Влияние давления на процесс смешения газов.** Бaукровиц (Einfluß des Druckes auf den Mischungsverlauf von Gasen. Baukrowitz G.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 12, 793—797 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучался процесс смешения двух газов (воздуха и CO_2) при раздельной подаче их в пространство, в котором поддерживалось повышенное давление. На раз-

личных расстояниях от места подачи газов при помощи подвижного измерительного зонда отбирали пробы газа и определяли их состав. Опыты проводились при давл. 1—7 *ати*. Установлено, что применение повышенного давления не влияет на процесс смешения газов, если скорость выхода газов из подающих отверстий будет поддерживаться постоянной. Н. Баскина

56633. Применение теории подобия к исследованию эффективности перемешивания жидкостей. Мюллер (Die Anwendung der Ähnlichkeitstheorie für die Untersuchung des Mischungseffektes von Flüssigkeiten. Müller Ludwig), Chem. Technik, 1956, 8, № 12, 712—715 (нем.)

На основе анализа размерностей выведено ур-ние для определения времени T перемешивания двух взаимно-нерастворимых жидкостей разной плотности: $Tn = \text{const}\,(\rho_1 n d^2 \eta_1^{-1})^a \cdot (\eta_2 \eta_2^{-1})^b [(\rho_1 - \rho_2)\, g \rho_2^{-1} d^{-1} n^{-2}]^e$, где n — число оборотов мешалки в мин; d — диаметр мешалки; ρ_1 и ρ_2 — уд. веса жидкостей; η_1 и η_2 — вязкости жидкостей; g — ускорение силы тяжести; a, b и l — показатели степени. Указанная закономерность удовлетворительно подтверждается эксперим. данными Фусса (Vusse van de J. G. Dissertation, Delft 1956), полученными при значениях $\Delta\rho = 76 \div 602$ *кг/м³* и $n = 200 \div 4000$ об/мин. Н. Баскина

56634. Влияние вязкости и других факторов на профиль скоростей в перемешиваемой жидкости. Айба (櫂型攪拌羽根のフローパターンに及ぼす液の粘性の影響などについて. 合葉修一), 化學工學, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 6, 288—293 (японск.; рез. англ.)

Опытным путем изучалось влияние вязкости, а также размеров сосуда и мешалки (М) на распределение скоростей (РС) в перемешиваемой жидкости. Кроме того, было продолжено изучение зависящего от РС соотношения между потребляемой мощностью и Re (см. предыдущий реферат). Для опытов использовались сосуды с диам. от 15,5 до 50 *см*, снабженные лопастными М. В качестве перемешиваемых жидкостей использовались вода и водн. р-ры глицерина, вязкость которых изменялась от 1 до 108 *спуаз*. Было установлено, что при турбулентном режиме РС не зависит от размеров сосуда (при соблюдении геометрич. подобия) и угловой скорости вращения М (если не принимать в расчет изменения поверхности жидкости, имеющее место при отсутствии в сосуде перегородок). При перемешивании жидкостей с различными вязкостями РС зависит от угловой скорости вращения М Опыты с применением М, лопасти которых имели различные размеры, показали, что при отсутствии геометрич. подобия между лопастями существует заметное различие между РС и, в частности, распределением тангенциальных составляющих скоростей для каждой М; однако была обнаружена близкая к прямолинейной графич. зависимость между коэфф. сопротивления М и Re. В. Реутский

56635. Изучение распределения скоростей в перемешиваемой жидкости при помощи радиоактивных изотопов. Айба (ラジオアイソトープを應用した攪拌液のフローパターンの測定. 合葉修一), 化學工學, Kagaku kogaku, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 6, 280—287 (японск.; рез. англ.)

Метод изучения состоял в том, что в перемешиваемую жидкость погружался прибор, состоявший из небольшого счетчика Гейгера — Мюллера, заключенного в алюминиевую трубку, и стального шарика, наполненного радиоактивным изотопом Co^{60}, который подвешивался на Pt-проволоке (диам. 30 μ) перед счетчиком. Скорость жидкости в данной точке рассчитывалась по смещению шарика от положения равновесия, которое определялось по изменению радиоактивности. Опыты проводили в сосуде диам. 28 *см*, снабженном лопастной мешалкой. Часть опытов производилась в сосуде, снабженном перегородками. Было установлено, что при наличии перегородок в сосуде происходит уменьшение тангенциальной составляющей скорости и увеличение вертикальной составляющей, и что при турбулентном режиме распределение скоростей не зависит от угловой скорости мешалки. Кроме того, была рассмотрена зависимость между потребляемой мешалкой мощностью и распределением скоростей в перемешиваемой жидкости. В. Реутский

56636. Вопросы стандартизации в химической промышленности. Бранд (What the chemical industry wants. Brand D. C.), Chem. Engng. Progr., 1956, **52**, № 4, 130—134 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные со стандартизацией центробежных насосов. Р. Торнер

56637. Температурные градиенты в турбулентных газовых потоках. Сюй, Сато, Сейдж (Temperature gradients in turbulent gas streams. Hsu N. T., Sato Kazuhiko, Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 12, 2218—2223 (англ.)

Произведено эксперим. определение значений турбулентного аналога коэф. температуропроводности ε_0 для воздушного потока, движущегося между 2 горизонтальными параллельными Cu-пластинами длиной 3960 *мм*, шириной 305 *мм* при расстоянии между ними $y_0 = 19$ *мм*. Пластины омывались с противоположных сторон маслом, что позволяло поддерживать т-ру их на различном уровне (в одной части опытов т-ра верхней пластины превышала т-ру нижней, в другой части, наоборот). Измерение т-ры по сечению потока производилось термометром сопротивления с точностью до 0,03°; положение термометра относительно стенок канала фиксировалось с точностью до 0,05 *мм*. Тепловой поток (Q, *ккал/час м²*) определялся с помощью калориметра. Во всех опытах т-ра поступающего воздуха (В) составляла 38°, а разность т-р по сечению канала менялась в пределах 16,7—33,4°. Скорость В, определенная по измеренному его объему и известному сечению канала, $u = 2,9 \div 28$ *м/сек*, чему соответствуют значения $\text{Re} = 2y_0 u / \nu^* = 6060 \div 56689$ (где ν^* — среднее значение кинематич. вязкости, *м²/сек*). Полученное распределение скоростей по сечению хорошо совпадает с результатами, представленными в работах Пейджа и др. (Page F., Jr, Corcoran W. H., Schlinger W. G., Sage B. H., Industr. and Engng chem., 1952, 44, 410, 424). Величина ε_c вычислялась по ур-нию: $\varepsilon_c = [Q / (C_p \cdot \sigma)]\,(dy/dt) - k$, где C_p — теплоемкость воздуха, *ккал/кг град*; σ — уд. вес воздуха, *кг/м³*; y — расстояние, измеренное в направлении. перпендикулярном оси потока, *м*; t — т-ра, *град*; k — коэф. температуропроводности, *м²/час*. Анализ зависимости $(\varepsilon_c + k)$ от (y / y_0), представленной графически для различных значений Re, показывает: 1) кривые имеют два максимума, причем больший из них располагается ближе к верхней пластине; 2) минимум кривых, совпадающий с осью канала, выражен тем резче, чем выше значение Re Величина ε_c возрастает почти по линейному закону по мере увеличения Re. Значение турбулентного аналога критерия Прандтля ($\text{Pr}_\varepsilon = \varepsilon_T / \varepsilon_c$, где ε_T — коэф, кинематич. турбулентной вязкости) уменьшается с возрастанием Re, что противоречит основным положениям теории турбулентного обмена. Обсуждены возможные причины этого противоречия. Определено термич. сопротивление различных частей потока и показано, что соотношения сопротивлений этих частей и общего термич. сопротивления потока несколько меняются с изменением Re. Общее термич. сопротивление быстро уменьшается с ростом Re. Ю. Петровский

56638. Исследование теплоотдачи в спиральном канале. **Фастовский В. Г., Ровинский А. Е.**, Теплоэнергетика, 1957, № 1, 39—41

Экспериментально исследованы потери напора и теплоотдача при движении воды, трансформаторного масла и смеси масла с дихлорметаном по круглому змеевику; отношение диаметра трубки d к диаметру витка змеевика D изменялось от 0,029 до 0,016. Найдено, что с возникновением в сечении потока вторичной циркуляции, которая наступает при $Re'_{кр} = 11,6 \times (d / D)^{-0,5}$, коэфф. гидравлич. сопротивления ξ возрастает по сравнению с ξ для прямой трубы. Одновременно изменяются закономерности коэфф. теплоотдачи α: он перестает зависеть от длины трубы и сильнее возрастает с увеличением Re. Найдено, что в потоке со вторичной циркуляцией, несмотря на то, что сохраняется струйчатость потока, α может определяться по ур-нию, рекомендуемому для турбулентного движения в прямой трубе (Михеев М. А., Изв. АН СССР, отд. техн. н. 1952, № 10); при этом отклонение рассчитанных значений α от истинных не превышает 7—10%. А. Ровинский

56639. Теплоотдача при турбулентном потоке в трубе. **Беккерс** (Heat transfer in turbulent tube flow. Beckers H. L.), Appl. Scient. Res., 1956, A6, № 2—3, 147—190 (англ.)

Дано решение задачи о теплообмене между турбулентным потоком жидкости или газа и ограничивающей гладкой стенкой цилиндрич. трубы; т-ра потока на входе в трубу равна T_i, т-ра окружающей среды T_0. Получено дифференциальное ур-ние теплового баланса: $(1/r)(\partial/\partial r)[a + A_q) r (\partial T/\partial r)] = u (\partial T/\partial z)$, где r — расстояние от оси трубы, измеренное вдоль радиуса; a — коэфф. температуропроводности текущей среды; A_q — турбулентный аналог коэфф. температуропроводности; T — т-ра потока; u — локальное значение скорости; z — расстояние от входного сечения, измеренное вдоль оси трубы. Ур-ние не учитывает теплообмена в осевом направлении, обусловленного теплопроводностью среды и вихревой диффузией. Для решения ур-ния необходимо располагать зависимостями скорости и коэфф. турбулентного обмена от r, которые при турбулентном режиме не могут быть установлены теоретически, а выявляются на основании опытных данных; такие соотношения и использованы при решении. Поперечное сечение трубы подразделяется на три зоны: 1) турбулентное ядро потока, характеризующееся развитой турбулентностью; определяющее значение здесь имеют коэфф. турбулентного обмена; 2) ламинарный слой, прилегающий к стенке, в котором явления переноса имеют мол. природу; 3) промежуточный слой (между 1 и 2), в котором роли обоих процессов переноса сопоставимы и должны приниматься во внимание. Для каждой из этих зон дано решение основного дифференциального ур-ния методом разделения переменных. Полученные результаты сопоставлены с известными эмпирич. зависимостями, установленными методами теории подобия. Ю. Петровский

56640. Теплоотдача при естественной конвекции от горизонтального цилиндра к фреону-12 вблизи критического состояния. **Даути, Дрейк** (Free — convection heat transfer from a horizontal right circular cylinder to Freon 12 near the critical state. Doughty D. L., Drake R. M. Jr.), Trans. ASME, 1956, 78, № 8, 1843—1849, discuss. 1849—1850 (англ.)

Опыты проводились при следующих т-рах t и приведенных давлениях π: $t = 112°$ и $\pi = 1,095 \div 0,93$, $t = 118°$ и $\pi = 1,025 \div 1,04$, $t = 126°$ и $\pi = 1,23 \div 1,608$, а также при крит. давлении $p_к = 40,8$ *ата* и $t = 113$—110°, то есть охватывали области парообразного и газообразного состояния. Вблизи крит. точки получены повышенные значения коэфф. теплоотдачи α; в самой крит. точке α имеет максим. значение, которое в 10 раз выше, чем для перегретых паров. Область таких высоких значений α весьма ограничена. Проделаны также измерения α при свободной конвекции перегретых паров вдали от крит. состояния и найдено, что эксперим. значения α на 5—15% выше полученных ранее. А. Р.

56641. Обобщение результатов экспериментальных исследований по кипению растворов едкого натра. **Бондарь А. Г.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1955, № 18, 129—138

Опытные данные по теплоотдаче при кипении водн. р-ров NaOH (5—40% NaOH по весу) сопоставлены с критериальными ур-ниями В. И. Толубинского и М. А. Кичигина — Н. Ю. Тобилевича. Выявлено удовлетворительное совпадение опытных и расчетных величин. М. Иванов

56642. Коэффициенты теплоотдачи при кипении фреона-12 на горизонтальных трубах. **Пьер** (The coefficient of heat transfer for boiling Freon — 12 in horizontal tubes. Pierre Bo), Heat. and Air Treatm. Engr, 1956, 19, № 12, 302—310 (англ.)

Экспериментально исследована теплоотдача при кипении фреона-12 на горизонтальных трубах диам. $d = 12 \div 18$ *мм* и длиной $l = 4 \div 9,5$ *м* в условиях вынужденной конвекции. Нагревание осуществлялось водой или смесью воды с этиленгликолем. Т-ры трубы, воды и фреоона-12 измерялись медь-константановыми термопарами. Опыты производились при полном и частичном испарении. Для 1-го случая $\alpha = 1,95 \cdot 10^{-2} [q/(xd)]^{0,8}$, где q-тепловая нагрузка, *ккал/м²час*; α — средний коэф. теплоотдачи, *ккал/м²час.-град*; x — среднее паросодержание по длине испарителя. Для 2-го случая получено соотношение $Nu = 0,001 \, Re \, k_f^{1/2}$, где k_f-критерий кипения, равный $A\Delta i/l$ (здесь A — механич. эквивалент тепла *кгм/ккал*; Δi — изменение энтальпии по длине испарителя, *ккал/кг*). Р. Артым

56643. Исследование теплоотдачи от насадки из колец Рашига при нестационарном режиме. **Глазер** (Instationäre Messung der Wärmeübertragung von Raschigring schüttungen. Glaser H.), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, 27, № 11, 637—643 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована теплоотдача от насадки к газу в рекуперационной установке из двух теплоизолированных колонн (К), в которых помещалось по 4 пакета насадки диам. 350 *мм*. Пространство между пакетами и корпусом K заполнялось стеклянной ватой. Испытывались керамич. кольца Рашига диам. 5,8 и 16 *мм*. Холодный воздух проходил через одну из К, нагревался в подогревателе и затем проходил через другую К, нагревая находящуюся в ней насадку. Через 30 сек. К переключались. Такая продолжительность цикла соответствовала наилучшему режиму работы. Измерялись расход тепла, расход и т-ры воздуха на входе и выходе из К, а также в промежутках между пакетами насадки. Кроме того, микроманометрами с точностью до 0,05 *мм* вод. ст. измерялось гидравлич. сопротивление. Т-ра измерялась Pt-термометрами сопротивления из проволоки диам. 0,05 *мм*; малая инерция термометров позволяла определять т-ру с точностью 0,01°. Для выяснения влияния способа загрузки насадки опыты проводились с уплотненной и неуплотненной насадкой. Результаты опытов по определению коэф. теплоотдачи α (*ккал/м² час град*) от поверхности насадки к воздуху описываются для уплотненной насадки из колец Рашига ур-нием: $Nu = 0,96 \, \varepsilon^{0,75} Re^{0,61}$, где $Nu = \alpha d/\lambda$, ε — свободный объем насадки, *м³/м²*; $Re = wd\gamma/(g\eta)$; d — наружный диаметр кольца Рашига, *м*; λ — коэф. теплопроводности воздуха *ккал/м час град*; w — скорость воздуха, отнесенная к свободному сечению пространства,

заполненного насадкой, *м/сек*; γ и η — уд. вес, *кг/м³*, и динамич. вязкость, *кг сек/м²*, воздуха; *g* — ускорение силы тяжести. Для неуплотненной насадки значения Nu на 5—10% ниже. Результаты определений гидравлич. сопротивления описываются ур-нием: $(\Delta p/\Delta l)[dg/(\gamma w^2)] = (8{,}6 + 430\text{Re}^{-0{,}815})/\varepsilon$, где Δp — гидравлич. сопротивление, *кг/м²* и Δl — высота слоя насадки, *м*. Из результатов опытов следует, что при одинаковой тепловой нагрузке необходимая поверхность теплообмена колец малого и среднего размера примерно одинакова, а влияние плотности укладки колец мало. В. Коган

56644. **Радиационное нагревание дисперсных частиц. Слейкер, Черчилл** (Radiant heating of dispersed particles. Sleicher Charles A., Jr, Churchill Stuart W.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1819—1824 (англ.)

Выполнено теоретич. решение задачи о теплопередаче излучением к дисперсным твердым или жидким частицам в воздушном потоке. Сделаны следующие предположения: 1) частицы имеют сферич. форму и равномерно по поверхности подвергаются воздействию лучистой тепловой энергии; 2) влияние кривизны поверхности на поглощательную способность не учитывается; 3) воздух рассматривается как теплопрозрачная среда; 4) внутри частицы передача тепла происходит исключительно путем теплопроводности, конвективный перенос тепла в каплях жидкости может способствовать лишь уменьшению и без того малой разности т-р; 5) конвективный перенос тепла от частиц к воздушному потоку не учитывается, так как для частиц размером 50—100 μ значение Re<2 и по опытным данным в этой области конвективный теплообмен несуществен; 6) все физ. свойства частиц и среды постоянны, а паровая фаза подчиняется законам идеальных газов. Получены расчетные ур-ния, из анализа которых следует, что разностью т-р внутри самой частицы можно пренебречь. Т-ра нелетучих капель быстро растет до псевдоравновесного значения, а затем продолжает расти медленнее вследствие нагревания прилегающих слоев воздуха за счет теплопроводности. Испарение летучих капель приводит к понижению их т-ры, а для жидкостей с большой летучестью т-ра капель может быть ниже т-ры окружающей среды. В таких случаях лучистая энергия, воспринимаемая каплями, быстро передается паровой фазе, и невозможно нагревание капель до т-ры вспышки, если при этом не повышается искусственно т-ра воздуха. Ю. Петровский

56645. **Введение в теплопередачу. Варгас-Фигальо** (Introducción a la transmisión de calor. Vargas Figallo Joaquin), Ingeniería quim.e inds, 1956, **5**, № 3, 8—16 (исп.)

Обзор. Библ. 22 назв. Г. Фонарева

56646. **Дискуссия по статье: Смит, Вильямсон «Усовершенствование градирен с принудительным движением воздуха». Эдулджи.— Ответ авторов** («The development of a mechanical-draught water-cooling tower» by Lawrence Gilling Smith, and Gerald Johnstone Williamson. Correspondence. Edu ljee H. E. Authors, reply), Proc. Instn Civil Engrs, 1956, Part 1, **5**, № 4, 409—411 (англ.)

В связи с работой Смита и Вильямсона (РЖХим, 1956, 67350) Эдулджи отмечает хорошее соответствие полученного им ур-ния для определения высоты насадки, эквивалентной единице переноса, в градирнях с принудительной конвекцией воздуха и насадкой, обеспечивающей стекание воды пленкой (Eduljee H. E., Raman B. V., Trans Indian Inst. Chem. Engrs, 1952, **4**, 32). Применение этого ур-ния к хордовой насадке, исследованной Смитом и Вильямсоном, дает хорошие результаты, что подтверждено анализом опытных данных. Ю. Петровский

56647. **О применении $T - G\Delta S$ координат для графического изображения и анализа процессов холодильных и теплоэнергетических установок. Чегликов А. Г.**, Тр. Ин-та использования газа в коммун. х-ве и пром-сти АН УССР, 1956, № 4, 59—65

Для анализа процессов в циклах, где кол-во рабочего тела (РТ) *G* в различных точках неодинаково (напр., в циклах холодильных установок с частичным ожижением РТ), рекомендуется графич. изображение процессов производить в системе координат абс. т-ра *T* — изменение энтропии действительного колич. РТ $G\Delta S$; при этом в определенном масштабе площадь под диаграммой изображает кол-во получаемого или затрачиваемого холода во всех процессах цикла и его действительный температурный уровень. Методика построения процессов в предлагаемой системе координат показана на примере изображения циклов холодильных установок одно- и многоступенчатого сжатия с промежуточным регулированием. А. Ровинский

56648. **Термодинамический анализ эффекта вихревого температурного разделения газов и паров. Мартыновский В. С., Алексеев В. П.**, Теплоэнергетика, 1955, № 11, 31—34

Приведены результаты исследования вихревых труб с разными диаметрами при использовании различных газов: воздуха, метана, углекислоты, аммиака. При работе на воздухе и метане достижимы практически одинаковые результаты. Детальные исследования структуры потока в вихревой трубе диам. 28 *мм* подтверждают гипотезу Фультона — Хилша о перестройке профиля угловых скоростей газовых слоев. Степень термодинамич. совершенства вихревой трубы невелика; при неизменном распределении потоков холодного и горячего газов она возрастает с увеличением начального давления воздуха перед соплами и геометрич. размеров трубы. Степень термодинамич. совершенства вихревого эффекта значительно превосходит таковую для процесса дросселирования. Так, степень совершенства дросселирования воздуха с 9 до 1 *ата* при начальной т-ре его +20° составляет 0,009%, что в 100 раз меньше степени совершенства вихревого эффекта, получаемого с помощью трубы диам. 16 *мм*. Холодильный коэфф. вихревой трубы малого размера (диам. 16 *мм*) в 5—7 раз ниже, чем для воздушной холодильной машины с детандером. Простота и надежность вихревой трубы делают целесообразным применение ее в холодильных установках малой производительности. Ю. Петровский

56649. **Простая теория циркуляции газа в абсорбционных холодильных установках. Некоторые способы расчета, разработанные в холодильной лаборатории «АВ Электролюкс». Бёкстрём** (Einfache Theorie der Gaszirkulation in Sorptionskälteapparaten nach V. Platen und Munters. Zusammenfassung einiger im Kältelaboratorium der AB Elektrolux ausgeführten Berechnungen. Bäckström Matts. Kgl. tekn. högskolans handl., 1956, № 101, 72 S., ill.) (нем.)

56650. **Абсорбционные холодильные установки большой производительности. Хартль** (Absorpční chladicí zařízení velkých výkonů. Hartl Robert) Průmysl Potravin, 1957, **8**, № 1, 7—13 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

56651. **Диаграмма для расчета утфельных вакуум-аппаратов. Попов В. Д.**, Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 16, 55—62

Построены упрощенные номограммы, позволяющие по данным о коэф. теплопередачи, разности т-р и тепловой нагрузке быстро и с достаточной точностью рассчитывать поверхность нагревания выпарных вакуум-аппаратов. А. Ровинский

56652. **Измерение содержания пара одного летучего растворителя в воздухе психрометрическим способом.** Алявдин И. А., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 415—418

56653. **Турбулентный обмен вещества и количества движения с граничным слоем.** Ханратти (Turbulent exchange of mass and momentum with a boundary. Hanratty Thomas J.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 3, 359—362 (англ.)

Визуальные наблюдения, сделанные Фейджем и Таунендом (Fage A., Townend H. C. H., Proc. Roy. Soc. London, 1932, **135A**, 656), а также исследования Лина и др. (РЖХим, 1953, 5921) показали, что толщина граничного ламинарного подслоя в турбулентном потоке намного меньше, чем это обычно считается, а в ряде случаев ламинарный подслой вообще отсутствует. Поэтому сопротивление переносу, оказываемое этим подслоем, несущественно. В соответствии с теорией, развитой Данквертсом (Danckwerts P. V., Industr. and Engng Chem., 1951, **43**, 140), макроскопич. кол-ва жидкости движутся по направлению к ограничивающей поверхности и от нее, причем в период соприкосновения с поверхностью происходит перенос тепла, в-ва и кол-ва движения. Поверхностный слой жидкости, пришедшей в соприкосновение с ограничивающей поверхностью, мгновенно приходит в состояние равновесия с нею, приобретая ту же т-ру, равновесную конц-ию и нулевую скорость; затем начинается процесс переноса с убывающей скоростью. Через некоторое время это кол-во жидкости вытесняется новым, и процесс повторяется. Дана математич. формулировка описанного процесса, в которой отсутствует представление о ламинарном подслое значительной толщины, обладающем существенным сопротивлением переносу. Полученные ур-ния сопоставлены с результатами эксперимента, описанного в работе Дейслера (Deissler R. G., Natt. Adviisory Comm. Aeronaut. Tech. Note, May 1954, 3145), и показано их хорошее соответствие. Ю. Петровский

56654. **Определение коэффициента диффузионного сопротивления пористых материалов с учетом вопросов упаковки.** Гёрлинг (Bestimmung des Diffusionswiderstandsfaktors poriger Güter unter besonderer Berücksichtigung von Verpackungsproblemen. Görling P.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, **28**, № 12, 768—773 (нем.; рез. англ., франц.)

При определении плотности упаковки, требующейся для предотвращения проникновения влаги при хранении гигроскопичных материалов, необходимо знать распределение влаги в этих материалах во времени. Из рассмотрения процесса переноса влаги вытекает, что в сухих пористых материалах влага транспортируется за счет диффузии, обусловленной разницей давлений паров воды. При большой влажности основное значение приобретает перенос влаги за счет капиллярных сил, сил поверхностного натяжения, а также осмотич. давления. В связи с затруднительностью раздельного учета каждого из этих факторов предлагается рассчитывать кол-во переносимой влаги по диффузионному закону Стефана в предположении, что движущей силой является разность давлений паров воды. Влияние свойств материала учитывается при этом коэфф. диффузионного сопротивления κ, выражающим отношение диффузионного сопротивления слоя материала к сопротивлению столба неподвижного воздуха равной высоты. Приводятся результаты эксперим. определений величины κ для различных материалов с пористостью от 0,27 до 0,9 и размером частиц от 0,025 до 7,1 *мм* и влажностью до 0,28 *кг/кг*. Полученные данные обнаруживают большое влияние формы и степени однородности частиц. Важнейшим фактором является доля (P, *м³/м³*) заполненных воздухом пор по отношению к общему объему материала. K для различных материалов имеет промежуточное значение между значениями для шаровых частиц одинакового размера, для которых $\kappa = 0{,}471/p^2$, и мелко измельченного материала, для которого $\kappa = 1{,}6/p^2$. В исследованных пределах влияние влажности незначительно. При увеличении влажности имеет место значительное увеличение кажущейся величины κ за счет переноса воды в виде жидкости. В. Коган

56655. **Достижение экономии при работе на колоннах с колпачковыми тарелками.** Уолш, Лафиатис (Save money on bubble cap columns. Walsh T. J., Lafyatis P. G.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 4, 193—196 (англ.)

Излагается методика определения области допустимых нагрузок колонны с колпачковыми тарелками по жидкости и пару, основывающаяся на определении гидравлич. сопротивления тарелок. Предельная производительность определяется из условия, что высота слоя жидкости H в переливной трубе не превышает 40% от высоты последней. Величина H является суммой высоты переливного порога h_w, высоты слоя жидкости над порогом h_0, гидравлич. сопротивления переливных труб h_d, разности уровней жидкости на тарелке h_g и падения давления при движении пара через колпачки h_c. Величина H определяется ур-нием: $H = 2h_w + 2h_0 + h_g + h_d + h_c - h_s$, где h_s — расстояние от основания тарелки до вершины прорезей колпачков. Для определения h_0, h_d и h_c (в *мм*) рекомендуются следующие ур-ния: $h_0 = 43{,}6\,(Q/l_w)^{0,667}$, $h_d = 4{,}26(Q/A_d)^2$, $h_c = 254\rho_g V^2/(\rho_e A_c^2)$, где Q — расход жидкости, *л/мин*; l_w — ширина сливной кромки переливного порога, *мм*; A_d — миним. сечение переливной трубы, *см²*; V — расход пара; *м³/сек*; A_c — миним. сечение на пути движения пара; *м²*; ρ_g и ρ_1 — плотности жидкости и пара. Величина h_g при расположении колпачков по равностороннему треугольнику определяется из ур-ния: $Q = 0{,}0635 C l_c h_g^{0,5} z/r^{1,5}$, где l_c — расстояние между колпачками в среднем ряду в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости; *мм*; r — число рядов колпачков; $z = 0{,}0394\,\{h_g(1{,}5r - 1{,}4) + 3r\,[h_w + h_0 + s(l_r - l_c)/l_c]\}$; s — зазор между нижней кромкой колпачка и поверхностью тарелки, *мм*; l_r — расстояние между паровыми патрубками колпачков в среднем ряду в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости, *мм*, и C-коэф., определяемый в зависимости от отношения расхода жидкости к средней ширине потока L,*мм*, которая равна отношению разности площадей сечения колонны и переливных труб (подающих и отводящих жидкость с тарелки) к длине пути жидкости на тарелке. Приведены графики для определения C. В пределах Q/L от 0,3 до 1,75 *л/мин мм* имеет место линейная зависимость $\lg C$ от Q/L. Для тарелок без направляющих перегородок при изменении Q/L в указанных пределах C изменяется от 1 до 1,9. Для тарелок с направляющими перегородками C примерно на 25% меньше. В. Коган

56656. **Перегонка в трубчатых пленочных колоннах.** Николаев А. П., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 16, 131—140

Исследована пленочная ректификация смесей этилового спирта и воды в одиночных трубах различных диаметров и многотрубной колонне в режимах укрепления и исчерпывания. Ректификация в режиме укрепления проводилась в латунных трубах внутренним диам. d = 8; 12; 16 и 20 *мм* и относительной длиной (l/d) = 278; 185; 138 и 111,3 (l — длина трубки, *мм*) при значениях $\mathrm{Re}_\text{п} = 700 \div 8000$ (для пара) и флегмо-

вого числа $R = 0,8 \div 17$. Установлено, что зависимость разделительной способности от $Re_п$ изменяется при переходе от одного режима движения пара к другому, причем с уменьшением l/d различия в значениях высоты, эквивалентной единице переноса (ВЭЕП), уменьшаются. Коэф. массоотдачи определяются критериальными эмпирич. ур-ниями: а) ламинарный режим движения пара: $Nu' = 1,503 \ Re_п{}^{0,4} \times (Pr'_п)^{0,33} (d/l)^{0,324}$; б) переходный режим: $Nu' = 0,692 \times 10^{-2} \times Re_п{}^{1,4} (Pr'_п)^{0,33} (d/l)^{0,722}$; в) турбулентный режим: $Nu' = 0,283 \times 10^{-2} \times Re_п{}^{0,83} (Pr'_п)^{0,33} (d/l)^{0,1}$, где Nu' и Pr' — диффузионные аналоги критериев Нуссельта и Прандтля. Ур-ние линии, разделяющей ламинарный и переходный режимы: $Nu' = 11,78 \ Re_п{}^{-0,135}$; переходный и турбулентный режимы: $Nu' = 4,7 \times 10^{-2} Re_п{}^{0,68}$. Ректификация в режиме исчерпывания проводилась в трубах с $d = 12$ и 20 *мм*, причем было выявлено значительное влияние на значения ВЭЕП плотности орошения и формы кривой равновесия, что нашло отражение в эмпирич. ур-нии: $Nu' = 1,16 \times 10^{-4} \ Re_п{}^{1,48} (Pr'_п)^{0,33} (w_п/w_ж)^{1,09} K^{0,9}$, где $w_п$ и $w_ж$ — мол. кол-ва пара и жидкости, проходящие через сечение трубы в единицу времени; K — наклон кривой равновесия в точке, соответствующей конц-ии пара в среднем сечении по высоте трубы. Потери напора в исследованных режимах не превышают 4—6 *мм* вод. ст. на 1 *м* длины трубы. Установлена возможность ректификации в режиме эмульгирования, что приводит к увеличению на 80—100% разделительной способности укрепляющих колонок; в то же время сопротивление возрастает до 35—55 *мм* вод. ст./*м* при $d = 8$ и 12 *мм*. В исчерпывающих колонках существенного уменьшения ВЭЕП в режиме эмульгирования не наблюдалось. Для искусств. турбулизации парового потока применялись различные вставки в виде проволочных и ленточных спиралей, причем в отдельных случаях значение ВЭЕП уменьшалось в 2—3 раза. Многотрубная колонна состояла из 19 труб с $d = 12$ *мм* и $l = 2,45$ *м*; для равномерной подачи жидкости в трубы применен распределитель особой конструкции. Разделительное действие этой колонны в режиме исчерпывания оказалось таким же, как для одиночной трубки, а в режиме укрепления на 10—15% ниже (по значениям ВЭЕП). Сравнительный расчет показывает, что многотрубные колонны по своим габаритам и весу значительно меньше тарельчатых, а потери напора в них меньше в 10—12 раз. Ю. Петровский

56657. Прецизионная ректификационная колонна. К у н (Präzisions-Destillationskolonne. K u h n W e r n e r), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29 № 1, 6—16 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются особенности процесса ректификации смесей с малой относительной летучестью. Описываются конструкции ректификационных колонн, состоящих из пучка параллельных пустых или заполненных насадкой труб (Т), охлаждаемых в верхней части. Для обеспечения равномерной работы Т каждая из них вверху имеет капилляр. Отмечается, что в трубчатой колонне максим. разделительное действие достигается при весьма малой скорости пара u_0, ниже которой разделительное действие понижается из-за обратной диффузии в жидкости. Из-за малых значений u_0 практически приходится работать при скоростях u, *м/сек*, во много раз превышающих u_0. Число теоретич. тарелок n в колонне с пустыми Т при бесконечном флегмовом числе равно $n = 4DL/(ur^2)$, где D, *м²/сек*,— коэф. диффузии; L, *м*, и r, *м*,— длина и радиус Т. Вычисленное по этому ур-нию значение n совпадает с опытными данными, полученными при частичном разделении смеси $C^{12}Cl_4$ и $C^{13}Cl_4$ в колонне, имевшей 61 Т диам. 4 *мм*, длиной 1,5 *м*. В этой колонне при малых расходах пара и жидкости (до 2,5 *г/мин*) достигалось $n = 300 \div 400$ теоретич. тарелок. Колонны с пустыми или заполненными насадкой Т применяются для разделения изотопов, изомеров и других близкокипящих в-в. Эти колонны могут также успешно применяться в тех случаях, когда колонна должна обладать малым гидравлич. сопротивлением. Приводятся графики для определения производительности Т диам. 4 *мм*, высотой 2 *м*, пустых и заполненных насадкой из проволочных колец диам. 3 *мм* в зависимости от разности т-ры кипения разделяемых компонентов и достигаемой степени обогащения.

В. Коган

56658. Эффективность тарелок при наличии химических реакций. Абсорбция двуокиси углерода в растворах моноэтаноламина. К о л (Plate efficiency with chemical reaction — absorption of carbon dioxide in monoethanolamine solutions. K o h l A r t h u r L.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 2, 264—270 (англ.)

На примере процесса абсорбции CO_2 р-рами этаноламина (I) исследовалось влияние хим. р-ций на эффективность абсорбционных колонн. Показано, что к. п. д. Мерфри является функцией величины $K_g(A/V)$, где K_g — общий коэфф. массопередачи, отнесенный к газовой пленке, *кг моль/м² час атм*; A — поверхность контакта, *м²/м²*, и V — фактич. объем газа, *м³/м² час*, приходящиеся на единицу площади сечения тарелки. Рассматривается влияние различных факторов на к. п. д. тарелок и эффективность насадки и указывается, что в процессе массообмена основное влияние оказывает сопротивление жидкой пленки. Для процесса абсорбции в насадочных колоннах коэф. абсорбции может быть выражен ур-нием, аналогичным ур-нию для константы скорости быстро протекающей р-ции 1-го порядка. Величина $K_g(A/V)$ для колпачковых тарелок при скорости газа в прорезях колпачков $> 10,5$ *м/сек* определяется ур-нием:

$$K_g(A/V) = 1,92 \cdot 10^{-3} \mu^{-0,68} \times$$
$$\times [1 + 1,49 (0,5 - C) Me^{(0,0121 t - 3,4 P)}],$$

где μ — вязкость жидкости, *спуаз*; C — конц-ия CO_2 в р-ре I, *моль/моль*; M — конц-ия I, *гмоль/л*; t — т-ра, P — парц. давление CO_2, *ата*. Это ур-ние пригодно при т-рах $< 52°$. Для случая проведения процесса при высоком давлении разность $(0,5 - C)$, выражающая долю неконвертированного I, должна быть заменена величиной $(C_e - C)$, где C_e — кон-ция CO_2 в жидкости, находящейся в равновесии с газом. Эксперим. данные показывают, что с уменьшением скорости газа величина $K_g(A/V)$ заметно возрастает. Это, по-видимому, объясняется увеличением величины A/V. Полученное ур-ние описывает изменение величины $K_g(A/V)$ в широких пределах изменения переменных и может применяться для расчетов процессов абсорбции CO_2 р-рами I. В. Коган

56659. Периодическая фракционная экстракция с флегмой. У э й с с (Batch fractional solvent extraction with reflux. W e i s s D. E.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 364, 230—232 (англ.)

Для разделения сложных смесей слабых электролитов предлагается использовать метод диссоциативной экстракции, сходный с периодич. ректификацией. В середину колонны подается смесь органич. оснований, которые извлекаются поднимающимся полярным р-рителем. В верх колонны добавляется к-та, что приводит к возврату оснований в колонну (флегма), а в низ колонны подается щелочь. Сверху постепенно отбираются основания. Была испытана стеклянная колонна

высотой 4,5 *м*, диам. 25 *мм*, заполненная насадочными кольцами диам. 10 *мм* и снабженная диафрагменным насосом с амплитудой пульсаций ~3 *мм* и 100 ходами поршня в 1 мин. За 33 мин. в колонну подавалось 10 *г* смеси алкалоидов (гелиогрина и лазиокарпина) в 600 *г* неполярного р-рителя (метиленхлорида). Дисперсной тяжелой фазой был метиленхлорид, подаваемый в верх колонны в кол-ве 18 *мл/мин*. В колонну подавалось 10,3 *мл/мин* 0,0616 н. H_2SO_4 и 0,64 *мл/мин* 1,49 н. NaOH. Через 2 часа после начала работы кол-во подаваемой щелочи уменьшали до 0,34 *мл/мин* и начинали отбор. Для каждого образца измерялись pH и состав алкалоида с помощью хроматографич. бумаги. Достигнуто почти полное разделение алкалоидов.

К. Сакодынский

56660. Инжекторная колонна для экстракционного выделения веществ. Гельперин Н. И., Волынец М. П., Колосова Г. М., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 5, 560—563

Изучена эффективность экстракционной колонны (К) инжекторного типа. Диаметр К 35 *мм*, диаметр сопла 0,4—0,6 *мм*, расстояние между инжекторами 550—700 *мм*. Опыты проводились с системой уранилнитрат—нитрат кобальта — трибутилфосфат. Предварительно были определены коэф. распределения, изучено влияние кислотности исходного р-ра, свойств и конц-ии высаливающего в-ва и т-ры. При проведении опытов в качестве р-рителя использовали 10%-ный р-р трибутилфсофата в керосине. Скорость подачи исходного р-ра составляла 2 *л/час*. Соотношение потоков органич. и водн. фаз изменялось от 0,5 : 1 до 2 : 1. Извлечение урана достигало 74—95%. Число ступеней равновесия в К равно 4, а высота, эквивалентная ступени равновесия, 137 *мм*.

К. Сакодынский

56661. Пульсационная колонна. Джелос, Либерман (The concatenated pulse column. Jealous A. C., Lieberman E.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 9, 366—370 (англ.)

Испытана работа стеклянных пульсационных колонн (К), диам. 12,5—30 *см*, соединенных последовательно, причем каждая К имеет свой пульсатор. К снабжены перфорированными тарелками, расположенными на расстоянии 5 *см* друг от друга, с размерами отверстий 3 *мм*, при общей площади отверстий 23%. Суммарная высота К 3—12 *м*. Частота пульсаций 30—70 циклов в 1 мин., амплитуда 1,2—3 *см*. Найдено, что объединенные таким образом пульсационные колонны работают с такой же эффективностью, как и единичная К, высота которой равна сумме высот последовательно соединенных К и при несколько меньшей потребляемой мощности.

К. Сакодынский

56662. Устройство, использующее метод электрической аналогии, для расчета химического реактора. Батке, Франкс, Джеймс (Analog computer simulation of a chemical reactor. Batke T. L., Franks R. G., James E. W.), ISA Journal, 1957, 4, № 1, 14—18 (англ.)

Описывается способ расчета реактора (Р) для процесса каталитич. гидрирования методом электрич. аналогии. При заданных расходе исходной смеси и конц-ии в ней реагирующих в-в независимыми переменными являются длина Р и время, с изменением которых изменяется распределение т-р и конц-ий в Р, а также выход получаемого продукта. Для облегчения моделирования Р условно разделяется на 4 зоны с постоянными т-рами и конц-иями материальных потоков в каждой из них. За основу при моделировании принимаются дифференциальные ур-ния материального и теплового балансов, а также динамич. характеристики системы. Описывается использованная для расчетов электрич. схема модели, с помощью которой, изменяя отдельные ее части, представляется возможным исследовать различные возможные причины возникновения нестабильности в работе Р.

В. Коган

56663. Измельчение как процесс образования ядер. Симмондс (Size reduction as a nucleation process. Simmonds W. H. C.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 4, 139—142 (англ.)

Установлена аналогия между процессами измельчения твердого в-ва, кипения, капельной конденсации, кристаллизации, разбрызгивания жидкости и эмульгирования. Общим для указанных процессов является образование ядер и изменение их размеров. Процессы необратимы и возможны при наличии конечных значений потенциалов. На основании отмеченной аналогии получены математич. выражения материального баланса и баланса энергии для процесса измельчения.

Ю. Петровский

56664 Д. О решении линейных дифференциальных уравнений теплопроводности в интегральной форме. Алексеева О. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1957

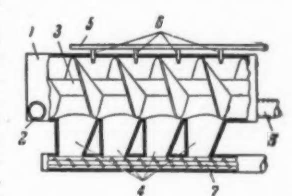
56665 П. Предохранительное устройство для вращающихся воздушных фильтров с электродвигателем. Геннерман (Einrichtung zur Überwachung mechanisch betätigter Luftfilter, insbesondere von Umlauffiltern. Gennermann Robert) [Delbag-Luftfilter Ges. mit beschränkter Haftung]. Пат. ФРГ 945084, 28.06.56

Предложено предохранительное устройство, позволяющее в случае возникновения неисправностей в фильтре, могущих вызвать поломку приводного устройства или вывод из строя электромотора, выключать последний и одновременно подавать звуковой или световой сигнал. Устройство характеризуется тем, что один из рычагов приводного устройства, работающий на растяжение, при возникновении неисправности перерезается пополам в направлении, перпендикулярном направлению растяжения, причем обе его половины соединяются с полюсами сигнальной электрич. цепи.

В. Реутский

56666 П. Приспособление для агломерации и выделения взвешенных частиц пыли из газов или воздуха с помощью звуковых или ультразвуковых колебаний. Вильнер (Vorrichtung zur Agglomeration und Abscheidung von Schwebestoffen aus Gasen oder Luft mit Hilfe von Schallbzw. Ultraschall-Schwingungen. Willner Anton). Пат. ГДР 11617, 7.05.56.

Приспособление представляет собой горизонтально расположенный цилиндр *1* с тангенциально направленным входным отверстием *2* для запыленного газа, спиральной перегородкой на валу *3* и карманами *4* для сбора пыли. В верхней части цилиндра имеется трубка *5* с отводами *6* для подачи пара или сжатого воздуха. На концах отводов *6* расположены источники звуковых или ультразвуковых колебаний. Выделение пыли из газа происходит под действием этих колебаний, центробежной силы, а также вследствие резкого уменьшения скорости газа, при переходе его из верхней части цилиндра в нижнюю (благодаря значительному объему карманов *4*). Осевшая пыль удаляется шнеком *7*, а обеспыленный газ уходит через трубу *8*. Указывается, что данное приспособление имеет значительно меньший объем по сравнению с другими приспособлениями аналогичного типа.



Н. Баскина

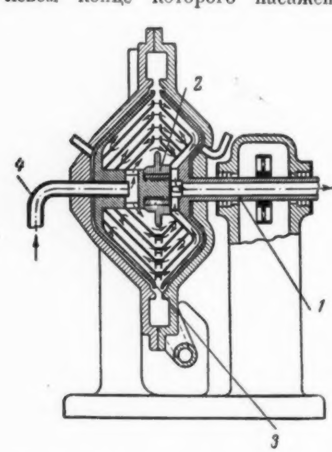
56667 П. Осаждение (Sedementation processes) [The Dow Chemical Co.]. Австрал. пат. 200682, 16.02.56

Метод концентрирования тонкоизмельченных твердых частиц и выделения их из водн. суспензии состоит в быстром и полном смешении суспензии с полиакриламидом (⩽0,5 вес. %) с последующим отстаиванием.

В. Борисова

56668 П. Сепаратор. Нюроп (Separator. N y r o p A a g e). Канад. пат. 511502, 5.04.55

Центробежный сепаратор (ЦС) для разделения смеси твердых в-в с жидкими состоит из полого вала *1*, на левом конце которого насажен ротор *2*, имеющий форму двух усеченных конусов, обращенных основаниями друг к другу. Между основаниями оставлен зазор *3*, образующий постоянно открытый периферийный выход для более тяжелого компонента. Внутренняя полость ротора *2* содержит две системы параллельных конусообразных дисков, обращенных основаниями друг к другу. Диски делят полость ротора ЦС на несколько кольцевых камер, облегчая выход отделившегося компонента. Подача смеси в ЦС осуществляется под давлением по трубе *4*. Легкие компоненты смеси выводятся из ЦС через *1*.



Ю. Скорецкий

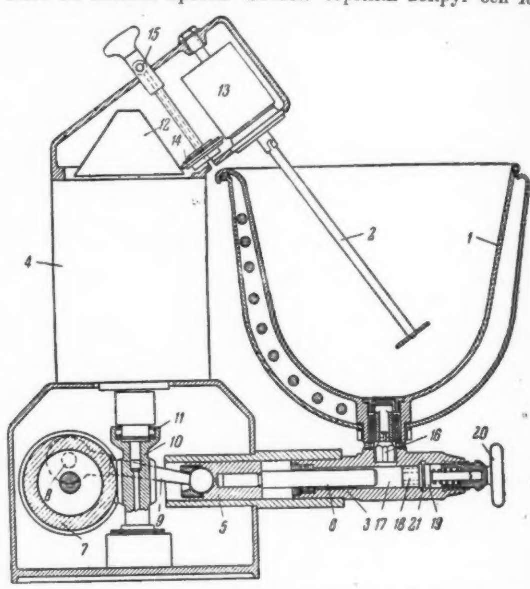
56669 П. Устройство для ускорения фильтрации жидкостей. Заутер (Einrichtung zur Beschleunigung des Filtrierens von Flüssigkeiten. S a u t e r E u g e n) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 952796, 22.11.56

Ускорение фильтрации достигается путем нагревания фильтруемой суспензии с помощью нагревательного ВЧ-устройства, электроды которого выполняются в виде решеток, расположенных над и под фильтрующей перегородкой.

Г. Мариенгоф

56670 П. Установка для смешения компонентов эмульсии с помощью мешалки с последующей гомогенизацией смеси посредством поршневого насоса. Зольбергер (Maschine zum Mischen der Komponenten von Emulsionen mittels eines Rührwerkes und zum Homogenisieren durch eine Kolbenpumpe. S o l l b e r g e r H e i n z). Пат. ФРГ 949463, 20.09. 56

Процесс смешения компонентов эмульсии осуществляется в сосуде *1* мешалкой *2*, а процесс гомогенизации — при помощи плунжерного насоса *3*. *2* и *3* приводятся в действие от одного и того же реверсивного мотора *4*. Для приведения в действие ползуна *5*, связанного непосредственно с плунжером *6*, использована червячная передача. На червячном колесе *7* имеется эксцентрично расположенный палец *8*, на котором укреплен шатун *9*, соединенный с ползуном *5*. Червяк *10* связан с валом мотора *4*, посредством муфты *11*, которая осуществляет сцепление червяка с валом только при одном направлении вращения. Это позволяет в случае необходимости останавливать плунжерный насос, не останавливая *2*. От *4* вращение передается *2* через устройство, состоящее из конуса *12*, насаженного на валу мотора, цилиндра *13*, насаженного на валу мешалки, и промежуточного фрикционного ролика *14*. В случае необходимости отключения мешалки (не останавливая насоса) часть кожуха, в котором укреплен *13*, поворачивают на петлях против часовой стрелки вокруг оси *15*, отводя таким образом цилиндр от *14*. Эмульсия из *1*, через всасывающий клапан *16* попадает в всасывающее пространство *17* насоса, продавливается через узкие прорези втулки *18* и попадает в пространство, ограниченное торцевыми поверхностями втулки *18* и регулирующей шайбы *19*. Расстояние *19* от *18* может быть изменено при помощи *20*. При прохождении через узкие прорези *18* частицы эмульсии подвергаются дальнейшему диспергированию. Отвод готовой эмульсии производится из кольцевого пространства *21*.



Н. Баскина

56671 П. Аппарат для термодиффузионного разделения жидкостей. Джонс, Силбак, Фрейжер (Vorrichtung zur Thermodiffusion von Flüssigkeiten. J o n e s A r t h u r L e t c h e r, S e e l b a c h C h a r l e s W., F r a z i e r D a v i d) [The Standard Oil Co.]. Пат. ФРГ 944603, 21. 06. 56

Аппарат состоит из двух массивных непроницаемых для жидкости пластин *1* и *2*, расположенных на расстоянии 0,09 *см* одна от другой и снабженных устройствами для поддержания их при различной т-ре. Жидкая смесь поступает по каналу *3* в зазор между *1* и *2* и движется вверх по направлению к выходным каналам *4*. Для устранения перемешивания продуктов разделения на выходе, отбор их производится через отверстия *5*, выполнение в форме узкой щели, ширина которой равна половине расстояния между пластинами *1* и *2*, и камеры *6* для выравнивания скоростей потока. Степень разделения в данном аппарате в 5 раз больше, чем в обычном.

Р. Артым

56672 П. **Тарельчатая колонна для контактирования жидкостей с газами или парами** (Plate columns for treating liquids with gases or vapours) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 721247, 5.01.55

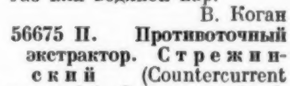
Конструкция колпачковой тарелки отличается устройством колпачка, который укрепляется на вертикальном стержне, имеющем возможность свободно перемещаться в определенных пределах по вертикали в двух направляющих. Гайка на конце стержня ограничивает его перемещение вверх. Вес колпачка и стержня подбирается с учетом сопротивления, оказываемого тарелкой прохождению газа или пара при рабочем режиме. При таком устройстве обеспечивается нормальная работа тарелки при колебаниях уровня жидкости на ней 50—75 *мм* (для колпачка диам. 100 *мм* и высотой 90 *мм*). Ю. Петровский

56673 П. **Устройство для эффективного контактирования газов или паров с жидкостями** (Means for effecting contact between gases or vapours and liquids) [Soc. le Carbone—Lorraine]. Англ. пат. 725308, 2.03.55

Предлагается насадка для колонн, выполненная в виде горизонтально расположенных графитовых стержней ромбич. сечения. Стержни укладываются рядами при взаимно-перпендикулярном размещении в смежных рядах. В центральной части каждого стержня имеется канал, идущий по всей его длине; через эти каналы направляется греющая или охлаждающая жидкость. Ю. Петровский

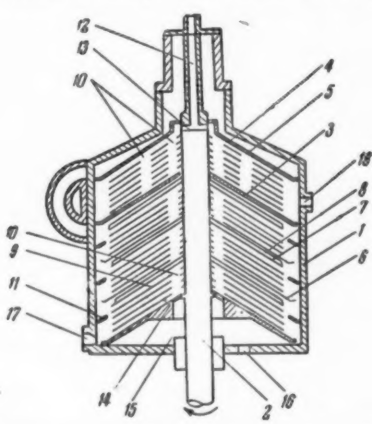
56674 П. **Способ и устройство для абсорбции газов распыленными жидкостями. Шумахер** (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Gasen mit fein verteilten Flüssigkeiten. Schumacher Frnst) Пат. ФРГ 950026, 4.10.56

Жидкость (Ж) распыляется форсункой *1*, в которую она подается через штуцер *2*. Распыленная Ж поступает в диффузор *3*, всасывая газ, который подается через штуцер *4*. Выходящий из *3* поток газа и распыленной в нем Ж поступает в диффузор *5*. Из *5* смесь Ж и газа направляется в низ цилиндрич. вертикального корпуса *6*. Часть Ж здесь сепарируется и отводится по сифонной трубе *7*. Газ, увлекающий часть Ж, направляется по периферии корпуса *6* вверх, где частично всасывается за счет инжекции в *5*, а частично отводится через штуцер *8*. Для улучшения распыления Ж в *1* по трубе *9* может подаваться газ или водяной пар. В. Коган



56675 П. **Противоточный экстрактор. Стрежинский** (Countercurrent extractor bowl. Strezynski George Julius) [The De Laval Separator Co.]. Пат. США 2731. 331, 17.01. 56

В кожухе *1* противоточного центробежного экстрактора заключен вращающийся ротор *2*. Насаженные на вал ротора перфорированная перегородка *3* и перегородка *4* с отверстиями *5* отделяют от главной камеры вторичную камеру. Насаженные на вал ротора и вращающиеся вместе с ним удлиненные перегородки *6* делят главную камеру на несколько секций. Каждая секция состоит из глухой перегородки *7* с радиально расположенными крыльями *8* и нескольких перегородок *9* с отверстиями *10*. На внутренней поверхности кожуха расположены кольцеобразные отражательные перегородки *11*. Находящиеся во вторичной камере перегородки подобны перегородкам *9*, но имеют увеличенное кол-во отверстий *10*. Легкая жидкость поступает в аппарат через канал *12* и через кольцевой распределитель *13* попадает во вторичную камеру, из которой через *3* поступает в главную камеру. Выход легкой жидкости осуществляется через отверстия *14*, камеру *15* и выходное отверстие *16*. Тяжелая жидкость поступает в аппарат через штуцер *17* и покидает его через штуцер *18*. К. Сакодынский



56676 П. **Аппарат для контактирования газов или паров с жидкостями. Хиллард** (Apparatus for contacting gases or vapours with Liguids. Hilliard A.) [Soc. Le Carbone-Lorraine]. Англ. пат. 738186, 12.10.55

В вертикальной колонне параллельными рядами установлены элементы из пористого материала, образующие проходы для газа и жидкости. Эти элементы могут быть образованы, напр. пористыми трубами из керамики или графита, расположенными горизонтальными рядами. Трубы соседних рядов располагаются крест накрест под прямым углом. Малое расстояние между рядами способствует турбулизации газового потока. В трубы, соединенные в блоки, из коллектора, находящегося вне колонны, подается жидкость, расход которой регулируется с помощью вентилей. Проходя через поры в стенках труб, жидкость контактируется газом. Часть жидкости для отвода тепла р-ции может протекать по непористым трубам. В. Коган

56677 П. **Метод непрерывной обработки жидкостей или газов суспендированными веществами. Пфлейдерер** (Verfahren zur fortlaufenden Behandlung von Flüssigkeiten oder Gasen mit suspendierten Stoffen. Pfleiderer Georg). Пат. ФРГ 945749,19.07.56

В отличие от ранее предложенного метода (РЖХим, 1956, 57002) перфорированные осадительные пластины объединены в два пакета так, что пластины одного пакета располагаются между пластинами другого. В. Гриншпун

См. также: Применение в хим. пром-сти: нержавеющих сталей 56581; материала АТМ-1 56602; битумной изоляции 56604

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиа, Н. Я. Феста*

56678. **Автоматика и научнсе исследование. Роль автоматики при исследованиях. Кей** (Automation and

research. How automation serves the research worker. Kaye G. D.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 11, 31—32 (англ.)

Применение автоматич. вычислительных устройств и их преимущества. Б. Вольтер

56679. Автоматика и научное исследование. Применение вычислительных машин в науке и исследованиях. Де-Карло (Automation and research science, research and computers. DeCarlo Charles R.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 11, 27—30 (англ.)

Рассматриваются возможности применения вычислительных машин в науке и технике. Б. Вольтер

56680. Автоматика и исследование деятельности предприятий. Вопросы планирования и контроля. Соренсен (Automation and operations research. O. R. in the planning and control functions of management. Sorensen E. E.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 11, 33—37 (англ.)

Целью исследования деятельности предприятий является установление законов управления произ-вом, выявление путей повышения их эффективности и рентабельности. При рассмотрении вопросов планирования и контроля выявляют следующие пять ступеней передачи информации: 1) входные коммуникации; 2) регистрация (запись); 3) анализ; 4) синтез; 5) выходные коммуникации. На примере одного з-да показываются его информационные цепи и эти пять ступеней передачи информаций. Б. Вольтер

56681. Диэлектрические измерения в химической промышленности. Небе (Dielektrische Messungen in der chemischen Industrie. Nebe E.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 14, 315 (нем.)

56682. Основы техники измерения и регулирования производственных установок потребления газа. Вальтер (Grundlagen der Meß-und Regeltechnik für industrielle Gasverbrauchsanlagen. Walter Günter), Gaswärme, 1957, 6, № 1, 40—46 (нем.)

Обзор методов измерения расхода и т-ры. Рассматриваются измерения расхода при помощи нормальных диафрагм и расходомеров постоянного перепада. Изложен принцип измерения перепада давлений кольцевыми весами. Дана таблица области применения различных методов измерения т-ры. Показано построение контура регулирования и приведены основные термины и понятия, применяемые в теории автоматич. регулирования. Приведены дифференциальные ур-ния пропорциональных и интегральных регуляторов и регуляторов с предварением. Показывается возможность комбинирования указанных выше методов регулирования (изодромные регуляторы, пропорциональные и изодромные регуляторы с предварением). И. Ихлов

56683. Расходомеры, плотномеры и уровнемеры для пульпы под давлением. Попов Р. Б. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1956, 164—187

Описана унифицированная система автоматизации контроля и регулирования расхода, плотности и уровня пульпы в глиноземном произ-ве. Общими признаками для всех устройств являются применение типовых дифманометров с индуктивными датчиками и вторичными приборами и использование разделительных устройств, состоящих из сосуда с эластичным резиновым мешком, образующим вялую разделительную мембрану. В расходомерах для образования перепада давления, зависящего от расхода, служит труба Вентури спец. устройства или диафрагма. Погрешность расходомера-счетчика пульпы не превышает $\pm 1{,}5$—$2{,}0\%$. Приводятся кинематич. и электрич. схемы для расходомера с автоматич. порционной сигнализацией. В плотномерах для образования перепада давления, зависящего от плотности, служит вертикальный участок с восходящим потоком пульпы. Дается конструкция, принцип действия плотномера и расчет его элементов, а также поправок и погрешностей прибора. Автором разработана следящая приставка с реостатным датчиком для регулирования, встраиваемая во вторичный прибор типа ЭВС. В уровнемерах используется перепад давления, образуемый разностью веса столба воды определенной высоты и веса столба пульпы измеряемой высоты. Дан график зависимости изменения погрешности показаний от скорости пульпы в разгрузочном пульпопроводе при $\gamma_п = 1500$ *кг/м³*. Описанные устройства испытаны и с успехом используются на Уральском алюминиевом заводе. Г. Людмирская

56684. Автоматические уровнемеры и регуляторы уровня пульпы. Попов Р. Б., Цветн. металлы, 1956, № 2, 65—69

Описаны конструкции автоматич. уровнемеров и регуляторов уровня пульпы для открытых сосудов и для сосудов под давлением. В открытых резервуарах применяется устройство, состоящее из пневматич. датчика, передающего давление сжатого пульпой воздуха типовому дифманометру (типа ДПЭС или ДМ-1), соединенному со вторичным типовым показывающим и самопишущим прибором, отградуированным в метрах высоты пульпы. Для автоматич. регулирования уровня импульс от реостатного датчика, встроенного во вторичный прибор, передается изодромному регулятору, который через магнитный пускатель управляет исполнительным механизмом, поворачивающим заслонку для откачки пульпы. Для закрытых сосудов под давлением применяется типовой поплавковый (ДПЭС) или мембранный (ДМ-1) дифманометр, отбирающий давление в верхней и нижней части сосуда через разделительное устройство с «вялой» мембраной, отделяющей пульпу от рабочей жидкости импульсных трубок. Разность давления передается вторичному самопишущему прибору (типа Э-160), отградуированному в метрах высоты пульпы в сосуде. Для регулирования уровня применяется изодромный регулятор (типа ИР-1 или ИР-130), воздействующий на игольчатый клапан, регулирующий выпуск пульпы из сосуда. Г. Людмирская

56685. Новая конструкция промышленных манометров с трубчатой пружиной. Стырчуля (Nowa konstrukcja manometrów przemysłowych ze sprężyną rurkową. Styrczula Andrzej), Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 9, 348—349 (польск.)

Описание конструктивных и технологич. изменений пружинного монометра (ПМ), внесенных работниками з-да манометров во Влоцлавке (Польша). Изменения облегчили вес, снизили трудоемкость упростили и удешевили изготовление, уменьшили брак и освободили ПМ от некоторых недостатков. В числе изменений: 1) унификация размеров манометров и их деталей; 2) изготовление держателя ПМ из латунного прутка 22×22 *мм* взамен литья; 3) изготовление корпуса ПМ из Zn-сплава и изменение конструкции корпуса, обеспечивающее возможность регулировать собранный ПМ; 4) применение зубчатой передачи с эвольвентным зацеплением; 5) применение одинаковых деталей для всех типоразмеров ПМ до давл. 100 *кГ/см²* включительно; 6) для ПМ, рассчитанных больше чем на 100 *кГ/см²* заменяется трубчатая пружина. Ю. Скорецкий

56686. Измерительный редуктор давления. Рихтер (Pomiarowy reduktor ciśnienia. Richter Marian), Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 3, 104—106 (польск.)

Описывается устройство редуктора давления (РД), позволяющего выполнять замеры давления газов приборами, имеющими область измерений значительно ниже измеряемого давления. РД сконструирован специально для использования с кольцевыми весами, при-

меняемыми для измерения и регистрации давлений, а также в качестве датчика автоматич. регуляторов процессов. С помощью РД предел измерений кольцевых весов низкого давления, обладающих большим моментом, может быть расширен с 100 до ~9000 *мм* вод. ст. Действие РД основано на падении давления при протекании газа через последовательные сужения, напр. через отрезок трубки с 2- диафрагмами, из которых одна в средней части, а вторая — на выходном конце. Отверстия в диафрагмах разные и зависят от величин измеряемых давлений газа. Приведены конструкции РД, расчетные ф-лы и графики для определения диаметров отверстий, пределов измерений, зависимости отношения давлений на РД от отношения площадей отдельных сужений и других параметров. Поскольку газ после замера выбрасывается в атмосферу, метод неприменим непосредственно для горячих и токсичных газов. Ю. Скорецкий

56687. Измерение температуры движущихся поверхностей. Шаллер (Temperaturmessung an bewegten Oberflächen. Schaller A.), Ind.-Rundschau, 1957, **12**, № 1, 16—21 (нем.)

Т-ру поверхности движущихся объектов легче всего измерять радиационным пирометром. При этом возникают погрешности измерения за счет неопределенности коэф. излучения поверхности. Эта погрешность особенно велика при измерении т-р неокисленных металлов и зависит от угла между излучающей поверхностью и пирометром. Погрешность уменьшается при соответствующей фильтрации излучения и работой в узком участке спектра. Рекомендуется быстродействующий прибор «Миллископ», в котором при помощи фотоэлемента сравниваются излучения исследуемого предмета и сравнительной лампы накаливания. При полукомпенсационном методе можно быстро определять отклонения т-ры по шкале нуль — прибора (—10—0—+10°). Установкой тока накала лампы можно этот диапазон перемещать в пределах т-ры от 200 до 1000°. При измерениях т-ры неметаллич. предметов необходимо использовать ИК-часть спектра. Для этой цели лучше всего подходит зеркальный радиационный пирометр «Ардонокс» с миним. диапазоном измерения —40 до +20° и не требующий при этом особо чувствительных усилителей. При измерении т-ры стекла рекомендуется использовать участок спектра от 4,5 до 8 μ, так как до 4,5 μ стекло еще прозрачно, а при 9,5 μ имеется селективный участок в спектре излучения стекла. В некоторых случаях применяют термопары или термометры сопротивления, заделанные под поверхность аппаратуры. При этом возникают трудности с электровыводами от движущегося аппарата. Для подсоединения измерительного прибора применяют медные контактные кольца с медно-графитовыми щетками. Приведена схема включения дополнительных термоспаев для устранения погрешностей, связанных с включением медного контактного кольца в константановый термоэлектродный провод. При применении термометров сопротивления рекомендуется помещать в аппарате все 4 сопротивления измерительного моста и устанавливать 4 контактных кольца. Для измерений быстропеременных т-р (до 5000 *гц*), применяют термометры сопротивления из тонкого слоя Cr, нанесенного катодным распылением на стекло или кварц. Можно также измерять т-ру при помощи поверхностных термопар. В этих случаях избегают непосредственного контакта термопары с поверхностью во избежание погрешностей от нагрева термопары трением об измеряемую поверхность. Для спорадич. измерений рекомендуются термокраски, дающие точность измерения т-ры до ±5°. Выпускаются также тела плавления для диапазона т-р от 40 до 260°. От 40 до 190° точки плавления этих тел перекрывают диапазон со ступеньками в 5°. И. Ихлов

56688. Измерение температуры движущихся поверхностей. Кирика (Măsurarea temperaturi suprafetelor în miscare. Chirica Ecaterina), Metrol. apl., 1956, № 11, 19—23 (рум.; рез. русск., франц.)

Рассмотрены методы измерения т-ры и применяемые приборы с анализом их погрешностей. З. Хаимский

56689. Измерение температуры дымовых газов. Виделль (Temperaturmätning i rökgaser. Widell Torsten), Tekn. tidskr., 1956, **86**, № 34, 777—780 (шведск.)

Обзор методов измерения. К. Герцфельд

56690. Устройства теплового контроля с применением термосопротивлений. Нечаев Г. К., Электр. станции, 1957, № 1, 59—61

Устройство теплового контроля крупных электрич. машин УТК, разработанное и изготовленное по заданию з-да «Электросила», предназначено для измерения т-ры узлов электрич. машин и автоматич. сигнализации при ненормальных тепловых режимах. Устройство питается от сети переменного тока 220±15 *в* и позволяет производить измерение т-ры в пределах 0—120° в 12 точках путем подключения термосопротивлений (установленных в этих точках) к прибору ручным переключателем. Температурная сигнализация осуществляется независимо от системы измерения т-р. Установка т-ры сигнализации выполняется для отдельных 4 групп, в каждой из которых имеется по 3 термодатчика с пределами срабатывания от 35 до 120°. Каждый термодатчик состоит из 3 термосопротивлений, одно из которых предназначено для сигнализации, а два, соединенных параллельно, служат для измерения т-ры. Все термосопротивления смонтированы в цилиндрич. колпачке диам. 9 *мм* и длиной 50 *мм*. Приводятся принципиальная схема устройства теплового контроля УТК-6 и конструкция чувствительного элемента термодатчика УТК-6. Испытание УТК-6 показало, что при весьма малой инерционности погрешность измерения и сигнализации не превышала 1,5°. М. Людмирский

56691. Приемка и проверка оптических пирометров. Циб228ровский, Гаевский (Odbiór i kontrola pirometrów optycznych. Ciborowski Franciszek, Gajewski Zdzisław), Pomiary, automat., kontrola, 1956, **2**, № 1, 17—21 (польск.)

На основе разработанного проекта польских норм, составленных с учетом советских норм и инструкций, излагаются основные требования к исполнению и методике приемки и испытания оптич. пирометров (ОП) (монохроматич., радиационных, с термоэлектрич. абсорбцией, фотоэлектрич. и 2-цветных). Статья предназначена для работников ведомственных и заводских измерительных лабораторий. Описан метод определения погрешностей измерения ОП по ф-ле: $t_1 - t_2 \leqslant 1{,}96\,\delta/\sqrt{n}$, где t_1 и t_2 — отсчеты т-ры, произведенные на одном пирометре двумя лицами; δ — средняя погрешность отсчета; *n* - число отсчетов, выполненных каждым измеряющим. Нормальные условия определения основных погрешностей ОП включают: 1) отнесение к излучению черного тела данной т-ры; 2) установку ОП в рабочее положение; 3) нормальную т-ру прибора в 20±5°; 4) регулировку перед замером нулевого положения указателя ОП; 5) выполнение замера обученным пирометристом. Даны таблицы основных погрешностей для радиационного ОП, приведены перечень и источники дополнительных погрешностей. Ю. Скорецкий

56692. Автоматизация периодических процессов нагрева. Хенвуд (Automating bacth heat processes. Henwood James B.), Automation, 1957, **4**, № 2, 60—65 (англ.)

Применение автоматич., часто программного, регулирования в периодич. процессах нагрева приводит или

к уменьшению требуемых производственных площадей или к увеличению производительности за счет уменьшения времени нагрева изделия, или, наконец, к повышению качества продукции вследствие более точного поддержания т-ры и времени пребывания изделия при этой т-ре. Большая экономия производственных площадей получена за счет установки автоматич. регуляторов в процессе отжига конусов корпусов трубок для цветного телевидения. Установлены: 1) автоматич. регулятор соотношения топливо — воздух, одновременно поддерживающий давление топлива (газа), чем обеспечивается постоянство т-ры в печи; 2) радиационный пирометр, измеряющий т-ру изделия и управляющий гидравлич. исполнительным механизмом, который опускает под печи вместе с отжигаемым конусом при достижении последним требуемой т-ры. Цикл отжига продолжается 2 мин. В качестве другого примера приведен процесс термообработки штампов. Установка автоматич. программного регулятора позволила увеличить температурный градиент между печью и изделием, что уменьшило время термообработки с 20—30 до 3—5 час. При этом расход топлива на единицу веса изделия уменьшился на 20%. Наблюдение за процессом отнимает у оператора всего 20 мин. на цикл; оператор может быть менее опытным, чем при отсутствии автоматики. Кроме того, улучшилось качество продукции. И. Ихлов

56693. Работа автоматических регуляторов. Эйк, Кемпбелл (How field controllers work. Ache Paul, S., Campbell John M.) Oil and Gas J., 1956, 54, № 60, 91 (англ.)

Объясняется действие различных систем регулирования (2-позиционного, пропорционального, изодромного и изодромного с предварением). Приведены диаграммы перемещения клапана во времени для всех указанных выше систем регулирования. И. Ихлов

56694. Пневматические регуляторы, работающие по принципу уравнивания вращающего момента. Вейдеман (Pneumatische Regelgeräte nach dem Prinzip des Drehmomentenabgleiches. Weidemann G.), Regelungstechnik, 1957, 5, № 1, 19—23 (нем.)

Пневматические регуляторы разделяются на 2 основных типа: 1) с обратной связью по перемещению и 2) с обратной связью по силе (силовая компенсация). Конструктивное исполнение регуляторов 2-го типа может быть с непосредственным суммированием усилий или с суммированием усилий через рычажные системы. Описываемый регулятор состоит из 4 сильфонов, воспринимающих давление и действующих на общее коромысло, с которым связана заслонка первичного реле регулятора. На один из сильфонов подается регулируемое давление (от датчика-измерителя регулируемого параметра), на 2-й — от задатчика (заданного значения регулируемого параметра), 3-й сильфон служит для получения обратной связи и установления диапазона дросселирования, 4-й — действует навстречу сильфону обратной связи и служит для получения изодромного регулирования. Приводятся схемы и принципы построения различных регуляторов, в том числе пропорционального, изодромного и изодромного с предварением. Для этой цели в схему регулятора включаются пневматич. усилители, дроссели и емкости. При желании иметь раздельную установку предварения и изодрома рекомендуется применять 6 сильфонов, связанных одним коромыслом. И. Ихлов

56695. Некоторые соображения о создании пневматических экстремальных регуляторов. Залманзон Л. А., Автоматика и телемеханика, 1957, 18, № 1, 87—91 (рез. англ.)

Если регулируемая величина x является аргументом функции $y = f(x)$ и если y имеет экстремум, который желательно поддерживать, то имеется возможность применения экстремального регулятора. Экстремальное регулирование осуществляется либо спец. экстремальным регулятором, либо выполнимо с применением автомата настройки экстремума, которым дополняются обычные регуляторы. Описываются схемы такого пневматич. автомата и его связи с обычными регуляторами. Б. Вольтер

56696. Клапан для автоматического регулирования уровня раствора в баке реагентного питателя. Курбетьев Г. Н., Цветн. металлы, 1957, № 1, 88—89

Описание предложенного автором усовершенствования конструкции клапана регулятора уровня, состоящего главным образом в замене шарового клапана тарельчатым с резиновыми уплотнениями. М. Людмирский

56697. Регулирующий клапан для автоматического питания котлов. Тарелов А. С., Электр. станции, 1957, № 1, 77—79

Описана новая конструкция регулирующего клапана для автоматич. питания котлов. Клапан пропускает 2—40 *т/час* воды при давл. 40 *кг/см*² и перепаде 7 *кг/см*². Преимущества клапанов данной конструкции: отсутствие мертвых ходов в сочленениях между золотником и корпусом клапана; малая изнашиваемость рабочих поверхностей; плавность и чувствительность, придаваемые процессу питания котлов водой; удобство осмотра и ремонта; малые габаритные размеры. Клапан имеет почти линейную характеристику пропуска воды и хорошо показал себя при автоматич. регулировании подачи пара в деаэраторы. М. Людмирский

56698. Опыт эксплуатации регулирующих питательных клапанов высокого давления. Динабург Б. И., Электр. станции, 1957, № 1, 74—75

Рассматривается работа регулирующих клапанов с различной конструкцией золотников: в виде стакана с продольными окнами, в виде скалки с 2 конич. поверхностями, направляемой втулками, установленными в верхней и нижней частях корпуса, поршневого типа, в которых седла выполнены в виде втулки с прорезями, а золотник — в виде штока с двумя буртами. Автором отмечается, что наиболее перспективной является конструкция клапана поршневого типа, обеспечивающая надежное направление штока и являющаяся наиболее уравновешенной. Указывается, что надежность регулирующих клапанов зависит не столько от их конструктивных особенностей, сколько от качества их изготовления (отсутствия перекосов, применения соответствующих материалов для изготовления деталей, соблюдения установленных допусков и зазоров) и от условий эксплуатации (режима работы котла, величины перепада давления, степени загрязненности трубопроводов). М. Людмирский

56699. Выбор регулирующего клапана. Бирд (Selection of a control valve. Beard C. S.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 12, 2412—2415 (англ.)

Приводится образец рекомендуемого Американским обществом приборостроителей опросного листа на регулирующие клапаны. Даются пояснения по заполнению 39 вопросов этого листа. И. Ихлов

56700. Автоматический регулятор хода транспортерной ленты.—, Цветн. металлы, 1956, № 5, 73—74

Описание конструкции и принципа действия автоматич. регулятора хода транспортерной ленты, предназначенного для предотвращения схода ленты на сторону. Отмечается, что регулятор может устанавливаться на горизонтальных, наклонных и реверсивных конвейерах, при этом на тяжелых конвейерах следует блокировать несколько регулирующих траверс роликоопор, на легких достаточно одной траверсы. Регулятор свыше года успешно эксплуатируется на всех конвейерах дробильного цеха Балхашской обогатительной ф-ки. М. Людмирский

56701. **Испытания системы гидравлического регулирования скорости.** Дейвис, Нитка (Testing hydraulic speed control. Davis R. E., Nitka N. J.), Automation, 1956, **3**, № 8, 110—114 (англ.)

Проводились испытания гидравлич. системы регулирования синхронизации оборотов входного и выходного валов бумагоделательной машины. Сравнение полученных частотно-фазовых и переходных характеристик процесса регулирования с расчетными данными показало, что можно пользоваться линейными апроксимациями дифференциальных ур-ний. Статич. погрешности также поддаются расчету при подобных допущениях. И. Ихлов

56702. **Автоматическое удаление коррозионного конденсата.**— (Eliminazione automatica di condense corrosive.—), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 3, 111—112 (итал.)

Для обнаружения коррозии змеевиковых нагревательных устройств гальванич. ванн применен электронный регулятор, определяющий значение электропроводности конденсата в змеевиках и в случае сквозной коррозии змеевика (при резком увеличении электропроводности конденсата), подающий акустич. или световой сигнал и посредством 3-ходового клапана переключающий конденсат в сточный трубопровод. Я. Лапин

56703. **Автоматизация производства суперфосфата на государственном химическом заводе в Колине.** Витек (Automatisace výroby superfosfátu. v Lučebních závodech Kolín, n. p. Vítek Zdeněk), Chem. prumysl, 1956, **6**, № 8, 340—341 (чешск.)

Рассматриваются принципы и преимущества автоматизации дозировки исходного сырья при произ-ве суперфосфата в камерах системы Бескова. В результате автоматизации: улучшено качество продукта (точность дозировки и соблюдение необходимого времени смешения реакционной смеси); повышена производительность труда (число рабочих уменьшено на 1 человека в каждой смене); улучшен технологич. контроль (регистрация кол-ва и цикла варок); ликвидирован тяжелый ручной труд; улучшены условия труда (устранение пылеобразования и газовыделения). И. Елинек

56704. **Автоматизация в цементной промышленности.** Коста (Stand der Automatisierung in der Zementindustrie. Costa Harald), Silikattechnik, 1956, **7**, № 10, 436—448 (нем., рез. англ., русск.)

Приводится схема автоматич. регулирования вращающейся печи при сухом и мокром способе произ-ва, основной особенностью которой является принудительный подвод воздуха при применении холодильника. Рассматриваются иностранные и советские проекты частичной и полной автоматизации печи, причем отмечается, что общим для всех проектов является взаимосвязь между подачей сырья и числом оборотов печи, чем достигается равномерность ее загрузки. Г. Копелянский

56705. **Автоматизация регулирования влажности в процессе приготовления формовочного песка.** Касвант (Automatisierte Feuchtigkeitsregelung beider Formsandaufbereitung. Kaswant Georg), Automatik, 1957, **2**, № 3, 64—66 (нем.)

Для автоматич. регулирования влажности формовочного песка применен принцип ВЧ-измерения диэлектрич. проницаемости. Приведены схемы автоматич. регулирования прерывистого и непрерывного процессов приготовления формовочного песка. Система автоматич. регулирования представляет собой счетно-решающее устройство, которое: 1) измеряет влажность песка; 2) определяет кол-во воды, которое необходимо добавить к песку для достижения заданной влажности; 3) устанавливает и измеряет требуемое кол-во воды; 4) контролирует т-ру отработанного песка с тем, чтобы при повышении этой т-ры увеличить подачу воды для компенсации испарения; 5) подает сигнал при отсутствии воды или песка; 6) изменяет направление выдачи песка в случае, если его влажность не может быть выдержана в требуемых пределах; 7) автоматически выключается и подает сигнал в случае неисправности в системе; 8) может работать как при прерывистом, так и при непрерывном процессах. Точность поддержания влажности достигает $\pm 0{,}3\%$ в диапазоне 0—7% H_2O. И. И.

56706. **Автоматизация в стекольной и керамической промышленности.** Коста (Automatisierung in der Gals-und keramischen Industrie. Costa Harald), Silikattechnik, 1956, **7**, № 10, 400—411 (нем.; рез. англ., русск.)

Анализируются проблемы автоматизации (А) в стекольной и керамич. пром-сти ГДР. Подчеркивается, что в каждом случае необходимой предпосылкой А является полностью или по меньшей мере широко механизированный процесс произ-ва. Описано устройство пирометра для измерения т-ры поверхности стекломассы в пределах т-р 100—1000°. Действие прибора основано на пропускании теплового излучения стекломассы через два окошка из фторсодержащего и кварцевого стекла и на выделении лучей с длиной волны от 5 до 15 μ. Так как эти лучи могут испускаться только поверхностным слоем стекломассы, то данный метод является безупречным для измерения т-ры поверхности стекла в печи. Распространенные до сих пор пирометры суммарного излучения все более утрачивают свое значение, так как они реагируют не только на излучение измеряемого тела (ванны или стенки печи), но и на излучение прямого или отраженного света пламени. Все большее значение приобретают фотоэлектрич. пирометры, которые настроены только на одну часть видимого спектра и на которые не влияет ИК-излучение пламени. Особым преимуществом этих пирометров является их высокая чувствительность к незначительным колебаниям т-р при 1300° и выше. Обсуждается устройство приборов для измерения давления газа в печи, анализа отходящих дымовых газов, контроля работы регенераторов, измерения уровня стекломассы и т. д. Регулирование теплотворной способности топлива осуществляется методом сравнения, который заключается в том, что в маленькую печь ответвляется часть газового потока, направляемого в основную печь, и там сжигается. Для регулирования т-ры стекловаренной печи используют только т-ру в печи сравнения. Подобно этому и кол-во воздуха, потребное для стекловаренной печи, регулируется по кол-ву воздуха и анализу отходящих газов в печи сравнения. А в керамич. пром-сти осуществить трудно, так как 80% тепловых агрегатов в ГДР состоят из круглых печей, отапливаемых углем и не поддающихся А. А должна быть внедрена на туннельных печах, имеющих также и другие преимущества: меньший расход тепла, более высокую производительность, лучшие условия работы. Приведена схема полностью автоматизированной туннельной печи. А. Б.

56707. **Автоматизация в производстве грубой керамики.** Стедем (Automation in the heavy clay industry Stedham Michael E. C.), Claycraft, 1956, **29**, № 6, 323—329 (англ.)

Указаны возможности увеличения выпуска продукции и повышения ее качества при автоматизации предприятий грубой керамики и приведена схема автоматизированного з-да красного кирпича, включающая автоматич. контроль влажности при измельчении, качества при формовании, т-ры обжига, скорости прохождения полуфабрикатов. М. Карапетьянц

56708. **Автоматизация печей обжига.**— (Automatic control of stoker-fired D. D. kilns.—), Clauworker, 1956, **65**, № 776, 242—246 (англ.)

Описывается реконструкция одного из з-дов произ-ва стройматериалов. Реконструкция проводилась

с целью улучшения технологии и автоматизации процессов. Особое внимание уделялось автоматизации печей обжига. Внедрение автоматизации привело к значительному уменьшению ручного труда, сокращению расхода топлива и к увеличению производительности. Кроме этого, было достигнуто улучшение качества продукции, устранен пережог материалов и значительно сокращено кол-во дыма. Б. Вольтер

56709 П. Трехрадиусная трубка Бурдона. Линдер (Triple radius Bourdon tube. Linder Lowell E.) [Leonidas C. Miller]. Пат. США 2741129, 10.04.56

Обычно трубки Бурдона изгибаются в виде буквы С и закрепляются с одного конца. Предлагается изгибать эту трубку по 3 радиусам и закреплять ее с обоих концов. Преимущества такой конструкции заключаются в том что: 1) перемещение середины трубки происходит по прямой линии; 2) уменьшается чувствительность манометра к вибрациям иускорениям; 3) понижается влияние т-ры на показания прибора; 4) повышается мощность трубки; 5) повышается собственная частота трубки. Ввиду того, что оба конца трубки закреплены, возможно устройство спец. штуцера с заглушкой для обеспечения возможности промывки или продувки трубки и для заполнения ее жидкостью. Сделав все 3 радиуса закруглений различными, можно получать некоторую нелинейность характеристики прибора. И. Ихлов

56710 П. Метод и прибор для анализа состава газа и его применение (Procédé pour le contrôle des milieux gazeux, ses applications et appareil pour sa mise en oeuvre) [Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd.]. Франц. пат. 1113328, 28.03.56

Предложен прибор для непрерывного измерения конц-ии конденсируемых компонентов в газовых смесях. Принцип прибора основан на засасывании определенного объема газа и конденсировании анализируемого компонента. З. Хаимский

См. также: Регулирование т-ры в плавильных печах 55114. Автоматика в гальванических цехах 55030, 55031. Регулирование коагуляции в сточных водах 55220. Автоматизация в пищевой пром-сти 56345. Кип в хлебопекарной пром-сти 56388

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

56711. Предупреждение профессиональных дерматитов. Пирс (Control of occupational dermatitis. Pierce Robert J.), Safety Mainten. and Prod., 1956, **112**, № 1, 45—47, 57 (англ.)

Кратко описана этиология профессиональных дерматитов (Д), приведена их классификация. К. Л.

56712. Показатель частоты тяжелых повреждений, предложенный производственным отделом Sohio. Клингел, Хейер (Sohio serious injury index. Klingel A. R., Haier O. C.), Nat. Safety News, 1956, Sec. I, **74**, № 5, 50—52 (англ.)

Рекомендуется статистич. метод изучения травматизма на промышленных предприятиях, принимающий во внимание не общее кол-во всех повреждений, а только кол-во тяжелых травм. Считают, что метод дает возможность изучить значительно большее число повреждений в более короткий срок, а также провести более глубокий анализ эффективности производственных профилактич. мероприятий. Указано, что с помощью предлагаемой методики удалось значительно снизить число тяжелых производственных увечий и число случаев нетрудоспособности на предприятиях компании. Библ. 8 назв. Г. Дикарева

56713. Вопросы гигиены труда при работе с радиоактивными изотопами. Городинский С. М., Пархоменко Г. М. В сб.: Изуч. износа деталей машин при помощи радиоактивн. изотопов. М., АН СССР, 1957, 135—143

Дается оценка опасности внешнего облучения и возможности попадания радиоактивных в-в (РВ) внутрь организма. Перечислены требования к отделке и оборудованию помещений для работы с открытыми препаратами РВ (необходимость предотвращения распространения РВ: работа в укрытых пространствах, применение спец. оборудования; возможность быстрой очистки от РВ: исключение мест возможного скопления РВ, спец. отделка стен, полов, поверхностей оборудования и т. д.) Перечисляются требования к средствам индивидуальной защиты. Описаны методы ее дезактивации, а также правила работы с РВ, меры личной гигиены, дезактивационные средства, правила хранения и транспортировки РВ, режим труда и отдыха работающих с РВ. Н. Волкова

56714. Гигиена труда при работе с радиоактивными веществами и излучениями. Летавет А. А. В кн.: Действие облучения на организм. (Докл сов. делегации на Междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии, Женева 1955). М., АН СССР, 1955, 3—22

Описываются общегосударственные мероприятия по сохранению здоровья работающих с радиоактивными в-вами (РВ) и источниками ионизирующих излучений (установление в законодательном порядке предельно допустимых уровней облучения и предельно допустимых конц-ий РВ в воздухе, воде, продолжительности рабочего дня и отпусков, издание санитарных правил работы с РВ и организации государственного контроля за их выполнением и т. д.). Н. Волкова

56715. Острое отравление аммиаком. Мейталер, Гросс (Akute Ammoniakvergiftung, Meythaler F., Groß Hermann), Med. Klinik, 1957, **52**, № 5, 165—166 (нем.)

Описано острое групповое отравление NH_3 у 8 мужчин, работавших на холодильнике в произ-ве маргарина. Симптомы отправления: слезотечение, резь в глазах, одышка, кашель, кровянистая мокрота, повышенное кровяное давление, у большинства пострадавших пульс был замедлен, у 2 человек отмечались поражения кожных покровов, четверо жаловались на ощущение давления в эпигастральной области. Проводилось следующее лечение: покой, ингаляции O_2, паров H_2O, разведенных р-ров уксусной и лимонной к-т, симптоматич. терапия; для предотвращения возникновения осложенений рекомендуется введение Са, витамина Р, конц. р-ров декстроз, инъекции антибиотиков; хорошие результаты дало лечение кальцистином. В одном случае острое отравление NH_3 закончилось смертью пострадавшего, в другом — осложнилось бронхиальной пневмонией, плохо поддававшейся лечению. К. Никонова

56716. **Наблюдения над рабочими, имеющими контакт с фенилмеркурпирокатехином.** Масман (Beobachtungen beim Umgang mit Phenylquecksilberbrenzkatechin. Massmann W.), Zbl. Arbeitsmed., und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 1, 9—13 (нем.)

Дана краткая гигиенич. характеристика произ-ва фенилмеркурпирокатехина (I). В различных рабочих помещениях в разные периоды дня найдена Hg в конц-ии 0,24—3,20 *мг/м*³. В моче работающих обнаружена Hg в кол-ве 0,25—6,0 *мг/л* (в первые дни после прекращения контакта с I главным образом в виде органич. соединений, позже — неорганич.). При обследовании состояния здоровья 23 работающих с I явных признаков интоксикации I не обнаружено, наблюдались случаи буллёзных дерматитов, по-видимому, аллергич. происхождения. Считают, что I является мало токсичным в-вом, однако в качестве предельно допустимой конц-ии I рекомендуют 0,1 *мг/м*³ (по Hg). К. Никонова

56717. **К вопросу о растворимости гексахлорана в воде.** **Иванов К. А.**, Гигиена и санитария, 1956, № 9, 82—83

Технический ГХЦГ растворим в воде в пределах 8—8,5 *мг/л*; полное насыщение воды ГХЦГ происходит за 1 сутки. ГЦХГ определялся по отщепляемому NaOH хлору. К. Лобанова

56718. **Современные сведения о токсичности фосфорных эфиров и их применении в борьбе против оливковой мушки.** **Аяцци-Манчини** (Le attuali conoscenze in materia di tossicologia degli esteri fosforici e sul loro impiego nella lotta contro la mosca della olive (Dacus oleae, Gmel). Aiazzi-Mancini Mario), Notiz. malatt. piante, 1956, № 37—38, 51—61 (итал.)

При содержании в оливковом масле в конц-ии 0,0003% паратион безвреден даже при длительном введении его в организм через пищеварительную систему. Н. Соловьева

56719. **Заболевания при применении эпоксидных смол.** **Герритсен** (Gevaren voor de gezondheid bij het gebruik van Ethoxyline — harsen. Gerritsen W. B.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 52, 925—926 (гол.)

Указано, что при применении эпоксидных смол без надлежащих мер защиты возможно возникновение дерматитов, а также явлений раздражения слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, в редких случаях — бронхиальной астмы (результаты действия летучих аминов, применяемых в качестве отвердителей). Л. Песин

56720. **Токсичность продуктов, образующихся при термическом разложении некоторых органических веществ.** **Трион, Каппел, Кливленд, Ларсон, Атчли, Денем** (The toxicity of the products formed by the thermal decomposition of certain organic substances. Treon I. F., Cappel I. W, Cleveland F. P., Larson E. E., Atchley R. W., Denham R. T.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, 16, № 3, 187-195 (англ.)

Изучено токсич. действие продуктов, образующихся при разложении некоторых органич. синтетич. смазок (СС) и пластич. в-в при контакте с металлами при повышенных т-рах. Установлено, что наибольшей токсичностью обладают продукты распада главного компонента СС ди-2-этилгексилового эфира себациновой к-ты, состоящие из альдегидов, карбонилов и CO. Добавки *о*-, *м*- и *n*-трикрезилфосфата на токсичность СС влияния не оказывали. Продукты термич. разложения СС вызывали пневмонию, патологич. изменения в мозгу, почках и печени (при 220° и 305° образовывались менее токсич. продукты, чем при 330°). Продукты пиролиза, тефлона и Kel-F при 400° вызывали 30—35%-ную смертность животных при экспозиции 30 мин. Повышение т-ры до 800° смертности не увеличивало. Библ. 7 назв. Н. Яворовская

56721. **Ароматические углеводороды. IV. Поведение их в атмосфере и экспериментальная выдержка в отмытом воздухе и синтетическом дыме.** **Фок, Маркул, Котин** (Aromatic hydrocarbons. IV. Their fate following emission into the atmosphere and experimental exposure to washed air and synthetic smog. Falk Hans L., Markul Ingrid, Kotin Paul), Arch. Industr. Health, 1956, 13, № 1, 13—17 (англ.)

Исследована стабильность в воздухе различных ароматич. полициклич. углеводородов (I) и показано, что наибольшей относительной стабильностью обладает 3,4-бензпирен. Стабильность I была различной на свету и в темноте. Различия в степени деструкции I в свободном состоянии и при адсорбции на саже связаны со специфич. действием частиц сажи как носителей. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 22381. С. Давыдова

56722. **Очистка дымовых газов электропечей для ферросилициевых плавок.** **Силверман, Девидсон** (Electric furnace ferrosilicon fume collection. Silverman Leslie, Davidson Robert A.), J. Metals, 1955, 7, № 12, 1327—1335 (англ.)

Исследовалось загрязнение атмосферы дымовыми газами (ДГ) печей для ферросилициевых плавок. Установлено, что средняя конц-ия пыли (средний размер частиц 0,4 μ) в ДГ 229 *мг/м*³. Кол-во частиц пыли составляет $26{,}5 \cdot 10^6$ в 1 *м*³ загрязненного атмосферного воздуха, что в 15 раз превышает норму, допустимую для промышленных районов. Т-ра ДГ составляет 240—330°. Состав твердой фазы ДГ: Si 63—83% (в виде SiO_2), Fe 8—25% (в виде FeO), Al, Ca, Mg, Mn, Cu, Ti, Pb; обнаружено также присутствие следов Sn, Zn и Na. pH водн. вытяжки из твердого в-ва составляет 8,2—9. Были испытаны мокрые и сухие способы очистки ДГ. При очистке с помощью орошаемого водой скруббера степень очистки составляла 0,7. Сухой способ очистки ДГ на тканевых фильтрах позволил повысить степень очистки до 0,99 (при сопротивлении фильтров 152—178 *мм* вод. ст. и производительности до 45 *м*³/*м*²). Приведены схемы очистных установок. В. Роговцев

56723. **Проблема устранения раздражающего действия пыли.** **Уайт** (Dust irritation problems. White Roger B.), Mod. Plast. 1954, 32, № 3, 129, 227 (англ.)

56724. **Проблема безопасности при транспорте и распределении природного газа.** **Салимбени** (Il problema della sicurezza nel transporto e distribuzione del gas naturale. Salimbeni Franco), Antincendio, 1955, 7, № 6, 336—342 (итал.)

56725. **Современные хладоагенты, вещества для пожаротушения и образования аэрозолей.** **Лессених** (Moderne Kältemittel, Feuerlöschmittel und das Aerosolgebiet. Lessenich Werner), Prakt. Chem., 1956, 7, № 4, 115—117 (нем.)

Обзор огнегасящих и токсич. свойств различных галоидопроизводных углеводородов, применяемых для тушения пожаров, а также различных комбинированных методов тушения с применением воды, углекислоты, азота, пенообразующих средств и аэрозолей. (Обзор хладоагентов см. РЖХим, 1956, 70610). М. Фишбейн

56726. **Новый метод увлажнения воздуха в помещениях по принципу аэрозолей.** **Хесс** (Novi postupak za ovlaživanje uzduha u prostorijama po principu aerosola. Hess Walter), Kemija u industriji, 1957, 6, № 1, 9—13 (сербо-хорв.)

56727. **Дезинфектанты и детергенты. Часть 2.** **Гершенфельд** (Sanitizerdetergents. Part 2. Gershenfeld Louis), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 6, 163, 165, 167 (англ.)

Из существующих санирующих моющих средств лучшими признаны р-ры, выделяющие йод и содержащие

в качестве буфера фосфорную к-ту: они не портят материалов и могут иметь самое широкое применение, в частности в пищевом деле, благодаря их сильному антисептич. действию. В применяемых р-рах присутствуют J_2, J_3^-, J^-, JO, JO_3^-, из них самая активная форма J_2; многие из указанных р-ров активны с конц-ии 10 ‰. Для обеззараживания рекомендуются р-ры, содержащие свободный J в конц-ии 25—75‰. Для оценки их эффективности предложены новые тесты, описание которых содержится в статье, представленной автором на заседании Общества американских бактериологов в мае 1955 г. («Evaluation of iodine sanitizing solutions). Библ. 12 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 63465. Н. Соловьева

56728 Д. **Основные вопросы гигиены труда в производстве рафинированной меди.** Клейнер А. М. Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1957

См. также: Определение в воздухе: CO 54712; CHCOOH 54763; паров эфира 54856. Бетон для защиты от радиации 55186. Очистка радиоактивных сточных вод 55240. Сцинтиллирующий состав для радиационной дозиметрии 54831. Счетчик 54832. Самопроизвольное возгорание и необходимые меры предосторожности 55268. Пожароопасность жидких топлив 55386. Невоспламеняющиеся изоляционные масла 55392. Огнезащитная пропитка тканей 55604, 55638. Защита древесины от воспламенения 56122

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

XUM

L

M

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

td.

de
Ma-

ibs,

ent

Inc.

511
Co.

eum
474
ober

052,

s et
ues,

Co.

icar

3210
orp.

H.

Corp.

684,

ufac-

1923,

489,

Co.

wowe
linik

mmy

56560
orze-
m. b.

ing

ty of

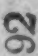
48
b. H.

55452
und

ПОПРАВКА

В объявлении на 4-ой странице обложки РЖ Химии № 14 8 строку следует читать:

и научно-технических периодических изданий из 88 стран мира.



Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 11.X.1957 г. Тираж 4600 Формат бумаги 84×108 1/16. Зак. 1997
Печ. л. 50,84 Бум. л. 15,5 Уч.-изд. л. 93,4

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 р. 80 к.

Printed in the USSR